COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 NOVEMBRE 1899,

PRÉSIDENCE DE M. VAN TIEGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les diamines. Diéthylène diamine (pipérazine)*; par M. **Berthelot**.

Diéthylène diamine (pipérazine) : $C^4H^{10}Az^2 = 86$.

« La diéthylène diamine est une base intéressante, en pratique comme en théorie. En pratique, elle a été employée en Thérapeutique, sous les noms de *spermine* et de *pipérazine*, emploi qui a conduit à la fabriquer sur une certaine échelle. En théorie, elle a été d'abord confondue avec une base à poids moléculaire moitié moindre, la *vinylamine* ou *acétylamine*, C^2H^5Az; son poids moléculaire et ses relations avec l'éthylène diamine ayant été établis plus tard par Hofmann (*Berliner Berichte*, t. XXIII, p. 3297; 1890), et l'identification avec la spermine et la pipérazine par MM. Majert et Schmidt (même Recueil, p. 3718). Enfin elle se rattache,

d'après MM. L. Wolff et Franz Scholl (*Berl. Berichte*, t. XXVI, p. 721-725; 1893) et l'ensemble de recherches résumées dans le *Handbuch der organ. Ch. de Beilstein*, 3e édition, t. IV, p. 816 (1898), à la pyrazine, $C^4H^4Az^2$, laquelle se change en diéthylène diamine par fixation de $3H^2$; réciproquement, la diéthylène diamine produit de la pyrazine par perte d'hydrogène : de là résultent des relations très intéressantes, tant avec les bases pyridiques qu'avec l'acide lévulique, le sucre de lait, etc.; bref, avec la constitution de divers principes immédiats contenus dans les êtres vivants.

» En raison de ces circonstances, il m'a paru opportun de faire l'étude thermochimique de la pipérazine, comme suite à celle de l'éthylène diamine (ce Recueil, t. CXXIX, p. 322).

» Le composé que j'ai pris comme point de départ est un corps bien cristallisé, fourni par M. Billault, fabricant de produits chimiques. Son analyse répond à un hydrate $C^4H^{10}Az^2, 6H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
C	25,2	24,7
H	11,5	11,3
Az	14,5	14,4

» J'exposerai mes observations relativement à l'action de la chaleur sur ce composé, laquelle m'a fourni directement le base anhydre; sur les chaleurs de dissolution de la base et de l'hydrate précédent; sur ses chaleurs de formation par les éléments et de combustion; sur sa formation par l'éthylène diamine et le caractère cyclique de la pipérazine; sur la saturation graduelle de cette dernière base par l'acide chlorhydrique; sur son dichlorhydrate et sur les relations pyrogénées des deux éthylènes diamines.

» Action de la chaleur. — L'hydrate de pipérazine fond vers 44°. J'en ai chauffé 100gr dans une cornue traversée par un courant lent d'hydrogène et plongée dans un bain d'huile, dont la température n'a pas dépassé 150°.

» Il distille d'abord de l'eau presque pure, renfermant 3 centièmes de base anhydre, puis un liquide de plus en plus riche en alcali. Celui qui passe vers 120° (température du liquide de la cornue) cristallise dans le récipient : c'est une solution saturée de l'hydrate précédent.

» Entre 125°-130° passe en abondance l'hydrate lui-même, sous la forme d'un liquide huileux qui cristallise dans le récipient. Il passe sans doute à l'état de vapeur dissociée, laquelle reconstitue le composé pendant la condensation. La composition réelle du produit condensé répondait à $5\frac{1}{4}H^2O$, c'est-à-dire un peu moins de $6H^2O$, en raison d'une certaine

dissociation ; le composé originel en manifeste déjà quelques traces, accusées par un excès de 0,5 centième de carbone dans son analyse.

» De 130° à 135°, a distillé la base anhydre, mêlée à quelque dose d'hydrate ; ce qui donnait la composition brute : $C^4H^{10}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$.

» Au delà on obtient, en quantité faible d'ailleurs, la base anhydre, fusible à 104° et pure, comme je l'ai vérifié en outre par les essais alcalimétriques et par les mesures thermochimiques (chaleur de neutralisation) ; j'y reviens plus loin : il ne reste pour ainsi dire rien dans la cornue.

» Cette base anhydre a été isolée par Hofmann au moyen des agents déshydratants. Je l'ai obtenue directement sous la forme d'une matière cristallisée, de consistance cireuse et tenace, qui se dissout très lentement et difficilement, mais en totalité, dans l'eau. Cependant elle attire l'humidité atmosphérique avec une grande promptitude et avidité, chaque grain de base se recouvrant d'eau presque aussitôt, au contact de l'air libre.

» Chaleurs de dissolution. — J'ai d'abord déterminé la chaleur de dissolution de ces divers produits, détermination qui tend à établir l'existence d'un seul hydrate défini, ainsi qu'il va être dit, hydrate peu stable d'ailleurs.

» *Hydrate cristallisé* : $C^4H^{10}Az^2, 6H^2O$. — Quatre déterminations. Vers 16°, une partie d'hydrate en poids a été dissoute dans des poids d'eau qui ont varié de 25 à 50 fois celui du corps. Pour le poids moléculaire, on a trouvé : $-9^{Cal},16$; $-9^{Cal},28$; $-9^{Cal},04$; $-9^{Cal},105$. Moyenne générale : $-9^{Cal},15$.

» *Base anhydre*. — $C^4H^{10}Az^2$,

1 partie + 190 p. eau, à 14° .... $+5^{Cal},16$

Il résulte de ces nombres que la formation de l'hydrate

$C^4H^{10}Az^2$ crist. $+ 6H^2O$ liq., dégage .... $+14^{Cal},31$

» Si l'on suppose l'eau solide, le calcul donnerait vers 15° : $+4^{Cal},9$. Cette chaleur de combinaison est considérable.

» Les données précédentes peuvent servir à rechercher s'il existe quelque autre hydrate de pipérazine, défini par une chaleur de formation propre.

» En fait, la masse cristallisée obtenue à 120° répondait (encore imbibée d'eau-mère) à $10H^2O$. Mais sa chaleur de dissolution a été trouvée sensiblement la même (pour une molécule $C^4H^{10}Az^2$) que celle de l'hydrate $6H^2O$; ce qui s'accorde avec un simple mélange de ce corps et d'eau.

» D'autre part, le corps obtenu vers 135°, avec la composition brute, $C^4H^{10}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$, a fourni une chaleur de dissolution égale à $+4^{Cal},3$. Ce chiffre répond sensiblement à un simple mélange d'une molécule de la base anhydre, $C^4H^{10}Az^2$, avec $\frac{1}{12}(C^4H^{10}Az^2, 6H^2O)$, soit $+4^{Cal},1$. On voit que ces résultats sont peu favorables à l'hypothèse d'un hydrate intermédiaire réputé normal, tel que $C^4H^{10}Az^2, H^2O$. En tout cas, cet hydrate, s'il existe, n'aurait point de stabilité.

» Chaleur de formation par les éléments et chaleur de combustion. — La chaleur de combustion de la pipérazine a été mesurée en opérant sur l'hydrate cristallisé, la base anhydre absorbant trop vite l'humidité. Le composé pur brûle mal dans la bombe, et l'on a dû y ajouter une certaine dose de camphre, purifié expressément pour ce genre d'opérations et dont la chaleur de combustion, très bien connue par des expériences directes sur le même échantillon, a été déduite.

» 3 opérations ont fourni pour 1^{gr} d'hydrate de pipérazine 3627,0; 3634,5; 3622,4; moyenne 3628^{cal} à volume constant.

» Le corps brûlé renfermant un léger excès de carbone, ainsi qu'il a été dit plus haut, je rapporterai d'abord sa chaleur de combustion à un poids de matière contenant exactement 1^{gr} de carbone : soit $14398^{cal},8$, ce qui fait pour 48^{gr} de cet élément, c'est-à-dire pour le poids moléculaire,

$C^4H^{10}Az^2$ renfermé dans l'hydrate : $691^{Cal},14$ à v. c.; $691^{Cal},3$ à p. c.

d'où la chaleur de formation par les éléments

$C^4 + H^{10} + Az^2 + 6H^2O$ liquide..................	$+30^{Cal},9$
Mais $6H^2O$ liquide $+ C^4H^{10}Az^2$ solide dégage.....	$+14^{Cal},3$

» Donc en définitive la diéthylène diamine solide pure

$$C^4 + H^{10} + Az^2 = C^4H^{10}Az^2 \text{ cristallisé} \ldots\ldots\ldots \quad +16^{Cal},6$$

» La chaleur de combustion sera dès lors $705^{Cal},6$.

» Relations de la pipérazine avec l'éthylène diamine. — La chaleur de formation de la pipérazine est à peu près double de la chaleur de formation de l'éthylène diamine, $C^2H^8Az^2$: $+8,8$.

» Cet excès mérite attention, au point de vue du mode de génération de la pipérazine et de sa constitution véritable, qui n'est peut-être pas exactement celle d'une diéthylène diamine, c'est-à-dire d'un alcali secondaire, dérivé du glycol, alcool divalent, dont l'éthylène-diamine représente l'alcali primaire. C'est ce qui va être examiné. A première vue, et sans

discuter de plus près leur constitution, les deux diamines diffèrent par une addition de C^2H^2, ou, ce qui revient au même, par une substitution de C^2H^4 à H^2, laquelle dégage dans le cas actuel $+ 7^{Cal},8$; la fonction générale des deux corps demeurant la même, quoique avec une certaine différence dans la valence du composé, comparée à celle de ses éléments. En effet, il semble que la diéthylène diamine, envisagée comme dérivée de C^2H^4, composé incomplet, par substitution à H^2 d'un corps saturé, $C^2H^8Az^2$, c'est-à-dire $C^2H^2(C^2H^8Az^2)$, devrait être apte à fixer encore H^2, comme son générateur.

» Or le dégagement de $+ 7^{Cal},8$ par une addition de C^2H^2, à l'éthylène diamine, dans le cas précédent, contraste avec les valeurs thermiques observées, lors des additions de C^2H^2 à une molécule, dans les exemples suivants, où la fonction générale demeure la même, et en outre la variation de valence semblable dans le système. Tels sont le changement du formène en propylène, tous deux gazeux :

$CH^4 + C^2H^2 = C^3H^6$ absorbe.............. $- 28^{Cal},3$

le changement de la benzine en styrolène, tous deux liquides, changement qui représente une réaction réelle et même facile à effectuer :

$C^6H^6 + C^2H^2 = C^8H^8$ .... $- 12^{Cal},0$

le changement de l'alcool méthylique en alcool allylique, tous deux liquides :

$CH^4O + C^2H^2 = C^3H^6O$.................. $- 14^{Cal},5$

le changement de l'aldéhyde éthylique en aldéhyde crotonique, tous deux liquides :

$C^2H^4O + C^2H^2 = C^4H^6O$................. $- 15^{Cal},2$

de même l'aldéhyde benzoïque changé en cinnamique : $- 13^{Cal},6$.

» L'acide acétique, $C^2H^4O^2$, changé en acide crotonique, $C^4H^6O^2$, tous deux solides : $- 14^{Cal},0$, etc.

» Les fonctions carbure d'hydrogène, alcool, aldéhyde, acide, etc., demeurent d'ailleurs les mêmes, dans ces divers cas, comme dans celui des deux éthylènes diamines. Dans tous les premiers cas également l'introduction de C^2H^2 a pour effet, en théorie, de communiquer au composé nouveau 2 valences de plus que celles du corps primitif : le formène étant saturé et le propylène apte à fixer H^2, Br^2, HCl, etc.

» De même la benzine est saturée au sens cyclique, le styrolène devenant apte à fixer H^2, Br^2, etc.

» L'alcool méthylique est saturé, l'alcool allylique fixant H^2, Br^2, HCl, etc.

» Or c'est là le point qui paraît constituer une différence pour la pipérazine.

» En effet, l'introduction de l'azote modifie beaucoup les relations de saturation des éléments et, par suite, les relations thermochimiques. Dans le cas présent, le contraste entre la formation thermique de la pipérazine et celle des carbures et composés oxygénés précédents apparaît, d'après les faits et relations suivantes.

» La transformation pyrogénée de l'éthylène diamine en diéthylène diamine

$$2\,C^2H^8Az^2 = C^4H^{10}Az^2 + 2\,AzH^3$$

dégagerait, les corps supposés pris à la température actuelle et l'ammoniaque gazeuse,

$$-17,6 + (16,6 + 24,4 = 41,0) = +23^{Cal},4,$$

l'ammoniaque liquide, $+32^{Cal},3$.

» On sait qu'en fait cette transformation s'accomplit aisément sous la forme de chlorhydrates,

$$2\,(C^2H^8Az^2, 2\,HCl) = (C^4H^{10}, 2\,HCl) + 2\,(AzH^3, HCl)$$

en donnant lieu à un dégagement de $+26^{Cal},9$; la chaleur de formation des chlorhydrates se compensant à peu près d'après les déterminations que je vais exposer.

» Un semblable dégagement thermique contraste avec les absorptions de chaleur, constatées d'ordinaire dans les compositions pyrogénées simples, c'est-à-dire dans celles où il y a, comme ici, accroissement du nombre des molécules. La différence est due évidemment à la condensation du carbone, survenue lors de la transformation de l'éthylène diamine en pipérazine.

» Cette condensation paraît donner lieu à une saturation interne, comparable à celle des corps cycliques et qui aurait pour résultat de faire disparaître le caractère incomplet du composé, c'est-à-dire son aptitude théorique à s'unir avec 2 atomes d'hydrogène : elle équivaut, au point de

vue thermochimique, à une combinaison véritable, accomplie avec dégagement de chaleur, ainsi que je l'ai établi par de nombreux exemples, empruntés à l'histoire des composés cycliques ([1]). Or la pipérazine semble présenter un tel caractère : on peut l'induire tout d'abord de l'absence d'un hydrate stable, tel que $C^4H^{10}Az^2, H^2O$, comparable à l'hydrate d'éthylène diamine, absence constatée par mes mesures thermiques sur les produits de distillation de l'hydrate commercial. Mais l'induction principale à cet égard résulte des transformations réciproques de la pyrazine, $C^4H^4Az^2$, en pipérazine, et de la pipérazine en pyrazine, composé auquel on s'accorde à attribuer une formule cyclique véritable.

» Chlorhydrates de pipérazine. — La pipérazine se combine avec 2 équivalents d'acide chlorhydrique, en formant un dichlorhydrate cristallisé. Mais la combinaison passe par deux phases successives, conformément à la loi des proportions multiples. C'est ce que montrent les déterminations thermiques exécutées sur les dissolutions. En effet, à l'état dissous, j'ai trouvé, vers 16°, avec une dissolution de l'hydrate cristallisé :

$C^4H^{10}Az^2$ étendu + HCl étendu	+10,36
$C^4H^{10}Az^2$ étendu + 2^e HCl étendu	+ 7,05
Soit pour + 2HCl........................	+17,41

Avec la base anhydre, j'ai obtenu : +10,5 et +7,0.

» Observons d'abord que ces valeurs sont plus faibles que les deux données correspondantes, observées avec l'éthylène diamine (+12,52 et +11,0) : la pipérazine est donc une base plus faible.

» En outre, la saturation de la seconde valence donne pour les deux bases une valeur moindre que celle de la première. Je reviendrai sur ce point dans une Note spéciale.

» La soude et la potasse déplacent à peu près entièrement la pipérazine dans son chlorhydrate dissous. En fait j'ai observé, lors de l'action de 2NaOH dissoute : $+10^{Cal},0$; ce qui répond sensiblement à l'écart calculé : 27,4 — 10,0.

» Le dichlorhydrate de pipérazine renferme, d'après les auteurs, une molécule d'eau. Le corps que j'ai préparé répondait, en effet, d'après son analyse, à

$$C^4H^{10}Az^2, 2HCl.H^2O.$$

([1]) *Thermochimie. Données et lois numériques*, t. I, p. 504.

Sa dissolution à 16°, dans 60 fois son poids d'eau, a absorbé pour 1 molécule : $+6^{\text{Cal}},0$.

» En desséchant ce composé à l'étuve, vers 110°, pendant plusieurs heures, il perd son eau, en même temps que le sel anhydre commence à se sublimer. Le chlorhydrate de pipérazine se volatilise d'ailleurs également en quantité sensible, pendant l'évaporation de ses dissolutions chauffées sur un bain-marie, sans doute à l'état dissocié. En tout cas, lorsqu'on chauffe le sel cristallisé dans une étuve, il reste un composé effleuri, répondant à la formule

$$C^4H^{10}Az^2,2HCl\ldots \quad \text{Cl trouvé} = 44,35 \qquad \text{calculé} = 44,65.$$

» J'en ai déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau à 16° (1 partie de sel + 35 parties d'eau), soit pour une molécule : $-4^{\text{Cal}},09$; ce qui fait pour la fixation de H^2O liquide : $+1,91$; H^2O solide : $+0,3$.

» On conclut de ces nombres la chaleur de formation du sel anhydre par l'acide gazeux et la base solide :

$$C^4H^{10}Az^2 + 2HCl = C^4H^{10}Az^2,2HCl\ldots \quad +61^{\text{Cal}},4.$$

» Pour 1 molécule d'acide gazeux, cela fait $+30,7$ pour la base solide; ou $+30,7+\frac{1}{2}F$ pour la base liquide, F étant sa chaleur de fusion.

» La formule de cette formation étant comparée à celle du chlorhydrate d'ammoniaque ($+38,2$ depuis une seule molécule de HCl et AzH^3 liquide), elle répond pour la pipérazine à un nombre sensiblement inférieur. Il en est de même, si on la compare aux chlorhydrates de méthylamine, éthylamine, etc., équivalents; tandis qu'elle l'emporte sur la chaleur de formation des sels d'alcalis plus faibles, tels que l'aniline ($+27^{\text{Cal}},4$).

» J'ai montré plus haut l'importance de ces données pour rendre compte de la formation pyrogénée, de la pipérazine, au moyen de l'éthylène diamine, et pour en discuter le caractère cyclique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques caractères des diamines, tirés de leur neutralisation;* par M. **Berthelot**.

« Dans le cours de mes études sur les éthylènes diamines, j'ai eu occasion de constater certains caractères tirés de leur neutralisation, soit par

voie thermochimique, soit par voie alcalimétrique en présence des colorants; caractères qui peuvent être employés tant pour distinguer une polyamine d'une monamine, que pour déterminer, dans une dissolution, la proportion de la polyamine et même la dose d'acide fort, qui lui serait déjà combinée sans la saturer entièrement.

» Commençons par établir comment ces diverses données peuvent être obtenues en partant des mesures thermochimiques. La chaleur dégagée pendant la neutralisatiom d'un acide fort monovalent par les monoamines proprement dites, telles que l'éthylamine, l'aniline, la pipéridine, la pyridine dissoutes, est à peu près proportionnelle à la dose progressive de cet acide; tel est l'acide chlorhydrique étendu, que l'on fait réagir jusqu'à équivalence sur une dissolution étendue renfermant une molécule de la base. Les variations observées pendant les additions successives d'une même fraction d'acide, quoique sensibles dans des mesures très précises et susceptibles d'accuser l'état de dissociation partielle des sels des bases faibles, sont cependant assez restreintes pour laisser apparaître une proportionnalité approximative.

» Il en est autrement des diamines et des bases polyvalentes étudiées jusqu'ici. D'après les expériences de MM. Colson et Darzens, Vignon et les miennes propres, les valences successives répondent à des chaleurs de neutralisation très inégales, ces bases se rapprochent à cet égard de l'acide phosphorique et des acides oxybenzoïques et analogues : on ne connaît même aucune base polyvalente dont les valences successives soient à peu près égales, comme le sont celles des acides bibasiques ou tribasiques à fonction simple (oxalique, succinique, aconitique, mellitique, etc.). On pourrait même douter *a priori* que cette égalité approximative soit réalisable. Sans m'étendre autrement sur ce sujet, je me bornerai à observer que l'on peut profiter de ce caractère pour déterminer le poids moléculaire d'une base, susceptible d'être représentée par deux formules multiples l'une de l'autre. J'ai rappelé, par exemple que la diéthylène diamine, $C^4H^{10}Az^2$, avait été d'abord représentée par une formule à coefficients moitié moindres, C^2H^5Az. Or son poids moléculaire réel aurait pu être déterminé, dans les dissolutions et indépendamment de toute autre réaction, si l'on avait connu à cette époque les méthodes thermochimiques, je veux dire l'action thermique progressive de l'acide chlorhydrique.

» Le fait de l'existence de deux valences successives et inégales peut être constaté d'ailleurs aisément, même si l'on ne connaît ni la formule

d'un alcali, ni le poids de ce corps contenu dans une dissolution. C'est donc un caractère précieux pour résoudre les problèmes de polyvalence.

» Réciproquement, étant connues les chaleurs dégagées par la réaction successive de 2 équivalents d'acide chlorhydrique sur une diamine déterminée, on pourrait déterminer le poids inconnu de cette base renfermé dans une liqueur, si elle était entièrement libre. On pourrait aussi, dans le cas où le poids total de la base dissoute serait connu, mais en partie combiné avec une dose insuffisante d'acide chlorhydrique, déterminer, d'après la différence thermique, le poids de cet acide déjà contenu dans la liqueur. Enfin, on pourrait même, — en principe du moins, car l'expérience est fort délicate, — déduire à la fois le poids total de la base et le poids de l'acide déjà combiné (supposé en dose inférieure à celle de la neutralisation) à l'aide de deux mesures thermiques, effectuées avec deux proportions successives d'acide additionnel.

» Telle est l'étendue des résultats fournis par la méthode thermochimique pour un corps polyvalent, acide ou base, dont les valences sont inégales. Ce ne sont pas là d'ailleurs de simples conceptions; car j'ai eu occasion d'employer ces méthodes dans l'étude de la distillation de la diéthylène diamine.

» Je me propose maintenant de montrer que les mêmes problèmes peuvent être résolus d'une façon plus prompte, plus facile et, dans la plupart des cas, susceptible d'une précision plus grande par l'emploi de carbures colorants usités en alcalimétrie, tels que le méthylorange et la phtaléine. Ils peuvent l'être, en neutralisant directement la base dissoute par un acide fort; ou bien, en sens inverse, en ajoutant à la dissolution un excès connu d'un tel acide et en revenant à la neutralité par la potasse. En employant deux colorants, on peut tirer de chacune de ces épreuves trois déterminations numériques du poids de la diamine, c'est-à-dire plusieurs contrôles de ce poids.

» La méthode repose au fond sur les mêmes principes que ceux employés dans l'étude des acides à valences multiples et inégales; mais il n'est pas à ma connaissance qu'on l'ait appliquée aux polyamines.

» Pour bien faire comprendre cette méthode, il paraît utile de rappeler d'abord que le méthylorange fournit, en présence d'un acide fort, une liqueur rose, qui vire au jaune lorsque la liqueur devient alcaline, par suite de l'addition d'une liqueur titrée de potasse. Au contraire, le virage a lieu

du jaune au rose, dans une liqueur alcaline additionnée d'acide chlorhydrique.

» Les propriétés du méthylorange sont comparables à celles du bichromate de potasse, qui joue exactement le même rôle, ainsi que je l'ai démontré par mes études spéciales, en donnant la théorie thermochimique des phénomènes.

» Les acides faibles ne font pas virer.

» La phtaléine, au contraire, demeure incolore dans une liqueur acide, même avec les acides faibles; elle se colore en rose, au moment où l'on atteint la limite de neutralisation par l'addition progressive d'une liqueur de potasse titrée. Inversement, la liqueur rose, obtenue en présence d'un alcali, se décolore à la limite de neutralisation par un acide même faible.

» Le regretté Joly a montré qu'en comparant les résultats observés avec le méthylorange et la phtaléine on peut, soit établir l'existence de deux basicités inégales d'un même acide, et le doser ainsi, s'il est isolé; soit doser un mélange d'un acide fort et d'un acide faible, chacun à fonction unique; soit doser un mélange d'un acide fort, à fonction unique, avec un acide à double fonction d'acide fort et d'acide faible.

» Ce sont ces réactions bien connues qui peuvent être appliquées à la reconnaissance et au dosage des polyamines, dans des conditions convenables qui vont être définies, ainsi qu'il résulte des faits que j'ai observés sur l'éthylènediamine et sur la pipérazine.

» Indiquons d'abord les résultats généraux des observations.

Titrage alcalimétrique de l'éthylène-diamine.

» I. *Par l'acide :* 1° On prend une dissolution chlorhydrique ($HCl = 2^{lit}$), on la verse goutte à goutte dans 10^{cc} d'une dissolution renfermant la base, teintée par la phtaléine rose, jusqu'à décoloration (laquelle est progressive vers la limite). Dans un essai déterminé, il a fallu 53^{div} d'acide;

» 2° Même opération, avec une dissolution teintée en jaune clair par le méthylorange, jusqu'à apparition de la teinte rose, virage plus net que le précédent. Avec la même liqueur que ci-dessus, il a fallu 99^{div} d'acide, c'est-à-dire sensiblement le double.

» II. *Par la potasse :* 1° On prend 10^{cc} d'une dissolution renfermant la base organique, en dose approximativement connue; on y verse d'un coup une dose d'acide chlorhydrique supérieure à 2 équivalents par molécule

de base : dose d'acide équivalente à $22^{cc},75$ (méthylorange), ou $22^{cc},8$ (phtaléine) d'après des essais antérieurs.

» Dans la liqueur qui renferme la base organique et qui a été acidulée, on ajoute de la phtaléine (incolore), puis on verse goutte à goutte une solution titrée de potasse, jusqu'à apparition de la couleur rose (plus nette que la précédente, quoique encore un peu progressive) : soit $17^{cc},25$, c'est-à-dire que la base représente dans cette liqueur : $22,8 - 17,25 = 5^{cc},55$;

» 2° On opère avec la même solution rendue acide, mais additionnée de méthylorange rose ; on y verse la potasse goutte à goutte jusqu'à virage jaune clair, qui est net ; ceci a exigé $11^{cc},6$.

» La base représente dès lors $22,75 - 11,6 = 11^{div},15$, c'est-à-dire sensiblement le double du résultat précédent.

» Les deux résultats, soit par l'acide, soit par la potasse, fournissent donc des résultats sensiblement concordants.

» Je les ai contrôlés, en recherchant si l'emploi du méthylorange peut être remplacé, au moins approximativement, par celui du bichromate de potasse, conformément à mes anciennes expériences relatives au dosage des acides.

» A cet effet, on a pris 10^{cc} d'une dissolution de la base organique, on y a versé 20^{cc} d'acide chlorhydrique titré, c'est-à-dire un excès, puis deux gouttes de bichromate de potasse rouge, et l'on a ajouté de la potasse titrée jusqu'à virage au jaune : ce qui a exigé $12^{cc},6$.

» Le titrage direct par la potasse de l'acide chlorhydrique employé au moyen du bichromate ayant exigé $23^{cc},5$, le titre de la base organique est dès lors $23,5 - 12,6 = 10^{cc},9$, ce qui répond sensiblement au chiffre observé avec le méthylorange.

» Il en résulte que la théorie de l'action exercée sur ce dernier dans le cas des diamines est la même que celle que j'ai développée pour le titrage des acides de force inégale ; les principes et la pratique de ces dosages étant ainsi fixés.

» Voici maintenant quelques données plus précises. J'ai opéré sur un poids connu d'hydrate liquide, $C^2H^8Az^2.H^2O$, et mis en œuvre 20^{cc} de l'acide chlorhydrique titrant comme il a été dit, $22^{cc},75$ avec le méthylorange, $22^{cc},8$ avec la potasse.

» On a pris 10^{cc} d'une solution, renfermant $0^{gr},187$ d'hydrate d'éthylène diamine.

» On les a mêlés avec 20^{cc} de l'acide précédent et l'on est revenu à la

neutralité avec la potasse. Les résultats numériques ont été donnés plus haut; l'un des colorants répondant à une quantité de potasse double de l'autre, et permettant de calculer le poids de la base.

» En outre la différence entre les deux titres, soit : 11,15 — 5,55 = 5,6, est directement proportionnelle au poids de la pipérazine et permet de la calculer, d'après une valeur où les erreurs dues à l'inégalité de valeur des deux dosages se compensent : ce qui m'a engagé à faire entrer cette valeur comme troisième donnée dans le calcul des moyennes. Elle constitue d'ailleurs une détermination directe du poids de la base, dans les cas où une partie de cette base a été déjà en partie combinée avec un acide fort. Dès lors nous pouvons calculer le poids de l'éthylène diamine de trois manières différentes :

D'après le méthylorange.......	$0^{gr},179$	Moyenne...	0,181
D'après la phtaléine...........	0,178		
D'après leur différence.........	0,186		
Valeur réelle.................	0,187		

» Ces chiffres, reproduits sans aucune correction, donnent une idée de la méthode et de son degré de précision. Ils montrent en même temps très nettement la caractéristique d'une diamine, à l'aide des colorants,

» Soit maintenant la diéthylène diamine. En opérant sur une dissolution titrée de cette base (hydrate), additionnée avec un excès connu d'acide chlorhydrique, et en revenant à la neutralité par la potasse, on a obtenu par voie de différence, comme plus haut :

Méthylorange................................	$60^{cc},5$
Phtaléine...................................	$29^{cc},4$

» Le premier titre est sensiblement double du second. La différence de ces valeurs, soit 31,1, est proportionnelle au poids de la base. On calcule d'ailleurs les poids suivants :

D'après le méthylorange........	$1^{gr},77$	Moyenne...	$1^{gr},77$
D'après la phtaléine...........	1,72		
D'après la différence...........	1,81		
Valeur réelle..................	1,766		

» Sur un poids d'hydrate renfermant $0^{gr},483$ de base anhydre, l'essai suivant a été fait au moyen de l'acide sulfurique :

Le méthylorange indiquait..	$9^{cc},2$
La phtaléine...	$4^{cc},5$
Le tournesol (par un virage spécial, délicat à saisir)................	$9^{cc},1$
D'après le méthylorange, le poids de la base anhydre calculé était....	$0^{gr},480$

» Une autre expérience faite avec un poids connu de la base anhydre préalablement isolée et l'acide chlorhydrique :

D'après le méthylorange	1gr,55	Moyenne...	1gr,55
D'après la phtaléine	1,49		
D'après la différence	1,62		
Valeur réelle..................	1,59		

» Les virages sont un peu moins sensibles avec la pipérazine qu'avec l'éthylène diamine; ce qui semble tenir aux valeurs moindres des chaleurs de neutralisation. Il me paraît probable, d'ailleurs, que les diamines jouissant de deux chaleurs de neutralisation, toutes deux notamment plus faibles que les précédentes, ne manifesteront plus les mêmes différences à l'égard des colorants : il y faut, comme pour les acides polyvalents, le contraste entre une basicité forte et une basicité faible.

» Les méthodes qui viennent d'être décrites permettent de déterminer non seulement le poids d'une diamine renfermée dans une dissolution, mais même celui de l'acide chlorhydrique qui pourrait y avoir été introduit à l'avance, sans autre secours que la connaissance du titre de l'acide et de la potasse que l'on y ajoute, et des limites de neutralisation définies par la phtaléine et le méthylorange, comme il serait facile de le démontrer par un petit calcul. Mais cette détermination manque de sensibilité. La différence des deux limites indiquées par ces réactifs est d'ailleurs, dans tous les cas, proportionnelle au poids de la base.

» Si l'on cherche maintenant à se rendre compte de ces résultats et du rôle des deux colorants pour accuser : le méthylorange, la double basicité; la phtaléine, une basicité simple des diamines mises en expérience. On ne saurait contester que cette différence est corrélative de la grandeur différente des deux chaleurs de neutralisation, caractéristiques de ces deux basicités.

» La théorie de ces phénomènes me paraît dériver de considérations thermochimiques semblables à celles que j'ai invoquées précédemment pour expliquer les faits observés dans l'étude des acides polyvalents, jouant à la fois le rôle d'acides forts et d'acides faibles. La similitude des effets observés en substituant le bichromate de potasse au méthylorange est décisive à cet égard ([1]). »

([1]) *Thermochimie. Données et lois numériques*, t. I, p. 356.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et dosage du glycogène;* par M. **Armand Gautier.**

« Divers procédés ont été donnés pour préparer le glycogène. Ils fournissent généralement un produit mélangé de corps azotés, même après purification par ébullition avec la lessive de potasse ou l'acide acétique ([1]). Les méthodes que l'on a voulu appliquer au dosage du glycogène sont particulièrement insuffisantes ou douteuses ([2]).

» J'ai observé que lorsqu'à un extrait d'origine végétale ou animale on ajoute de l'acétate mercurique en léger excès, en ayant soin de maintenir les liqueurs neutres par du carbonate de potasse étendu, on précipite la presque totalité des corps azotés, ce qui permet de retrouver ensuite plus facilement dans le filtratum les matières ternaires que l'acétate mercurique ne précipite pas le plus ordinairement dans ces conditions. J'ai profité de cette observation pour en dériver une méthode de préparation et de dosage du glycogène ([3]).

» La matière brute où l'on cherche le glycogène est grossièrement divisée, lorsqu'elle n'est pas liquide, et jetée dans une fois et demie son poids d'eau bouillante. Après quinze minutes, on l'en retire et on la broie fine-

---

([1]) Le procédé de Brücke [précipitation préalable des corps azotés en liqueur chlorhydrique, par l'iodomercurate de potassium (*Sitzungsber. d. Wien. Akad.*, t. LXIII, II, p. 214; 1871)] donne un glycogène impur, mêlé de corps azotés, et souvent altéré ou souillé de mercure réduit. J'en dirai autant du procédé analogue de Kistiakowsky [*Bull. Soc. chim.* (3), t. XII, p. 840]. La méthode consistant à précipiter le glycogène par le perchlorure de fer en présence des acétates n'est pas un procédé de dosage, pas plus que le procédé de Clautrian qui précipite le glycogène par l'iodure de potassium ioduré en présence d'un excès de sel marin et de sulfate d'ammoniaque, et sépare ensuite l'iode du glycogène iodé par l'acide snlfureux.

([2]) En particulier, celle qui consiste à doser, grâce au réactif cupropotassique, le pouvoir réducteur pouvant préexister dans la liqueur à aciduler alors de 5 à 6 pour 100 de SO^4H^2 à porter à 110°-120° et à reprendre le pouvoir réducteur nouveau; la différence est attribuée à la transformation du glycogène en glycose. Cette méthode donne toujours des résultats trop élevés.

([3]) C'est aussi, on le comprend, une méthode plus générale permettant de séparer des corps azotés, définis ou extractifs, les principes ternaires non azotés. C'est là une étude qui se fait en ce moment dans mon laboratoire.

ment. La pulpe est remise à bouillir dans la même eau durant trente à quarante minutes. On jette le tout sur une toile, on exprime et l'on épuise la partie solide avec de nouvelle eau jusqu'à ce que la liqueur qui filtre ne se colore plus en brun ou violet par l'eau iodée. L'épuisement, souvent recommandé, du foie ou des tissus par de l'eau alcalinisée de 2 à 3 pour 100 de carbonate sodique n'augmente pas les rendements et rend les filtrations très pénibles. J'en dirai autant de l'acidulation des liqueurs.

» Deux à trois litres d'eau suffisent pour épuiser 500^{gr} de foie ou de muscle.

» La liqueur neutralisée et grossièrement filtrée est concentrée rapidement de près de moitié à l'ébullition ([1]). On en sépare alors la dixième partie environ, qu'on refroidit et triture avec de l'acétate de mercure neutre mêlé d'un peu d'acétate de potasse. On ajoute, en agitant, le magma ainsi obtenu au reste de la liqueur et l'on s'assure, sur une petite portion qu'on filtre, si une solution d'acétate de mercure ne précipite plus nettement, même après dix à quinze minutes, ou s'il est nécessaire d'ajouter encore un peu de ce réactif. En général, 20^{gr} à 25^{gr} d'acétate de mercure suffisent par litre de bouillon de foie. On laisse douze heures au moins au contact à 18° ou 20°, en agitant souvent, puis on filtre, ou mieux on centrifuge ([2]). Le précipité est épuisé avec un peu d'une solution d'acétate mercurique à 1 pour 100. Je me suis assuré qu'ainsi lavé il n'entraînait pas de glycogène ([3]).

» La solution filtrée contenant outre le glycogène une faible proportion de composés mercuriels est acidulée franchement avec de l'acide acétique et versée, en agitant, dans son volume d'alcool à 85° de l'alcoomètre centésimal. On lave longuement le précipité qui se forme avec de l'alcool à 33° centésimaux acidulé d'acide acétique pour dissoudre un peu d'oxyde de mercure entraîné, ou faiblement combiné, en même temps qu'un corps spécial qu'on distingue sous le microscope en ce qu'il ne se colore pas par l'eau iodée. Pour plus de sûreté encore, le glycogène brut précipité est redissous dans de l'eau à 70°-80° et la solution, filtrée ou centrifugée, acidulée à 5 pour 100 d'acide acétique et mêlée de 2 pour 1000 de sel

---

([1]) Même en liqueur acidulée d'acides faibles, le glycogène n'est pas altéré à l'ébullition.

([2]) Filtration difficile et qui peut retenir du glycogène.

([3]) On en précipiterait un peu si la liqueur mère avait été préalablement alcalisée.

marin, est portée à l'ébullition presque neutralisée après refroidissement et reprécipitée de nouveau par de l'alcool. Dès que la liqueur arrive à contenir 36 volumes d'alcool réel pour 100 il ne se dissout plus de glycogène, s'il y a en présence une trace de sel. Après cette seconde précipitation on lave le glycogène à l'alcool à 40°, tant qu'il contient une trace de mercure, puis à 90° centésimaux, enfin à l'alcool mêlé de son demi-volume d'éther. Finalement on le met à sécher à l'air sec ou dans le vide.

» Ainsi préparé le glycogène ne doit ni brunir ni jaunir par l'hydrogène sulfuré (trace de mercure). Il ne doit pas donner d'ammoniaque par fusion avec la potasse caustique.

» Ce procédé de préparation, à la condition qu'on substitue la centrifugence au filtre, est aussi une méthode de dosage, car je me suis assuré 1° que le glycogène ainsi précipité est pur, homogène au microscope, et qu'il répond, après dessiccation à 110°-120°, à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$; 2° que le précipité que forme l'acétate mercurique dans les extraits d'organes n'en entraîne pas, après lavages complets à l'eau acétique, si la liqueur où on le précipite est seulement légèrement acidulée d'acide acétique; 3° que la liqueur alcoolique où l'on précipite le glycogène n'en contient plus, dès qu'elle arrive, en présence d'une trace de sels, à contenir 36 à 40 volumes d'alcool réel pour 100.

» Par cette méthode, j'ai trouvé dans 1000gr de foie à l'état frais :

	Glycogène.
Foie humain sain	20gr,5 [1]
Foie frais de lapin	14gr,0

» Je donnerai ici quelques-uns des caractères du glycogène pur, que j'ai observés au cours de ce travail.

» Après lavage à l'alcool éthéré, exciccation à l'air du laboratoire et séjour de douze heures sous la cloche à acide sulfurique, sans faire de vide, le glycogène contenait les quantités d'eau suivantes :

	Eau pour 100gr.
	gr
Glycogène de foie de lapin	4,8
» de foie humain	2,45
» de foie de poulet	1,35
» de muscle de cheval	1,93

[1] Foie de l'assassin Carrara traité cinq heures après l'exécution.

» La formule $(C^6H^{10}O^5)^6,H^2O$, attribuée au glycogène de foie par Boehm et Clautrian, demande 1,85 pour 100 d'eau; la formule $C^6H^{10}O^5,H^2O$ de Pelouze exigerait : eau = 10,00.

» Le glycogène n'est qu'en apparence soluble dans l'eau. J'ai trouvé qu'il est arrêté en partie par les filtres de papier. Avec une solution un peu concentrée qui a déjà traversé le papier, le filtre de porcelaine d'amiante laisse d'abord passer, par aspiration à la trompe, une liqueur légèrement opalescente, puis ses pores se bouchent, la liqueur qui filtre s'éclaircit et bientôt on constate qu'elle ne louchit plus qu'à peine par l'alcool. Le glycogène, en apparence dissous, reste alors entièrement sur le filtre d'amiante que l'eau seule traverse.

» Ce corps est entièrement précipité de ses pseudo-solutions aqueuses par l'alcool dès que la liqueur marque 36° centésimaux en présence des traces de sels.

» Il ne précipite pas par l'acétate de mercure, il louchit faiblement et peu à peu par l'acétate de mercure ammoniacal, qui enlève aux liquides organiques l'à peu près totalité des corps azotés. Mais il précipite plus ou moins lentement par l'acétate de plomb légèrement ammoniacal. Chauffé au bain-marie durant trois heures, avec une lessive de potasse à 3 pour 100, le glycogène ne donne pas de corps réduisant le réactif cupropotassique. Il perd ainsi son opalescence, mais elle reparaît par neutralisation de la liqueur dont on reprécipite le glycogène par l'alcool.

» Le glycogène, chauffé à l'autoclave à 100° avec de l'acide acétique à 5 pour 100, durant trois heures ne subit aucune hydrolyse.

» Il se transforme lentement en un mélange de sucres réducteurs lorsqu'on chauffe ses solutions acidulées de 5 à 6 pour 100 d'un acide minéral, à la température de 115° à 120°, durant cinq à six heures. Dans ces conditions j'ai trouvé qu'il fallait, pour réduire 10^{cc} de liqueur de Fehling normale :

gr
0,050 de saccharose.
0,0526 de glycose anhydre.
0,0518 de glycogène sec de lapin hydrolysé à 115°.
0,0508 » »

» En somme et en moyenne 97,8 de glycogène sec de foie de lapin agissent, sur la liqueur cupropotassique après hydrolyse, comme 100 de glycose anhydre.

« Ce pouvoir [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] glycogènes au dédoublement hydrolytique. »

MÉCANIQUE. — *Sur le tracé des freins hydrauliques.* Note de M. VALLIER.

« Les [illegible] [illegible] précision supérieures à celles actuellement réalisées.

« On sait que [illegible] cylindre.

« Ce travail [illegible] tile dans l'âme.

« On peut faire [illegible] tion comme il suit :

---

(1) [illegible] aux cours de l'hydratation de l'amidon ; mais les différences entre les glycogènes sont en réalité plus profondes.

» Le travail du frein s'opère en trois périodes, correspondant la première au trajet du projectile dans l'âme, la deuxième à la détente des gaz de la poudre après la sortie du projectile, tandis que, dans la troisième, la résistance du frein agit sans force antagoniste pour annuler l'énergie possédée par le système à la fin de la deuxième période.

» Le régime de la deuxième période n'a pas été mis en formules jusqu'à ce jour, à notre connaissance du moins, parce que l'on ne possédait pas de données suffisantes sur les conditions dans lesquelles elle s'exerce. Mais si l'on évalue la pression à l'instant du départ du projectile, par les formules que j'ai communiquées, et dont j'ai montré, dans la Note du 31 juillet, la concordance avec l'expérience, et si l'on remarque d'autre part que l'examen des tracés de pression après ce départ du projectile permet de les figurer par une ligne droite, on possède les éléments nécessaires à la mise en équation de la deuxième période, et par suite au tracé complet de la courbe directrice.

» Conservant les mêmes notations que dans la Note précitée, désignons en outre par P′ la pression à la bouche, par t_0 la durée du trajet dans l'âme, par t_1 celle de l'action gazeuse, et par M la masse du système soumis au recul, enfin par x et v les coordonnées relatives au déplacement du frein. Soit enfin R la résistance du frein travaillant seul, et à effort constant; les formules de balistique, d'une part, et le principe de la conservation du mouvement du centre de gravité, d'autre part, donnent immédiatement, les premières la valeur de P′ et de t_0, et le deuxième les éléments relatifs au frein à l'instant t_0 par les formules

$$Mv_0 = \left(m + \frac{\mu}{2}\right) U' - Rt_0$$

$$Mx_0 = \left(m + \frac{\mu}{2}\right) U - \tfrac{1}{2} R t_0^2.$$

A ce moment commence la deuxième période. On sait par expérience que la quantité du mouvement de recul libre n'est pas Mv_0 mais cette dernière accrue d'une quantité que l'on évalue soit en fonction du poids de la charge à l'aide d'un paramètre spécial à chaque poudre, soit par la relation suffisamment approchée $\frac{3}{2}\mu U'$. Dès lors l'équation différentielle

$$M\frac{dv}{dt} = \omega P' \left(1 - \frac{t}{t_1}\right)$$

intégrée de o à t_1, définit t_1 par la relation

$$\tfrac{3}{2}\mu U' = \frac{\omega P' t_1}{2} \qquad \text{ou} \qquad t_1 = 3\mu U' : \omega P',$$

et lorsque l'on porte cette valeur dans les équations de recul avec frein

$$M\frac{dv}{dt} = \omega P'\left(1 - \frac{t}{t_1}\right) - R,$$
$$dx = v\,dt,$$

intégrées de zéro à t_1, on trouve, pour le point terminus de la deuxième période, les expressions

$$Mv_1 = Mv_0 - Rt_1 + \frac{1}{2}\omega P' t_1 = (m + 2\mu)U' - R(t_0 + t_1),$$
$$Mx_1 = Mx_0 + M\int_0^{t_1} v\,dt = \left(m + \frac{\mu}{2}\right)U + \left(m + \frac{3\mu}{2}\right)U't_1 - \frac{1}{2}R(t_0 + t_1)^2.$$

» Dès lors, appelant L la course totale du frein et, par suite, $L - x_1$ la course réduite, l'équation du travail donne immédiatement

$$Mv_1^2 - 2R(L - x_1) = 0,$$

c'est-à-dire, en résolvant par rapport à R,

$$R = (m + 2\mu)^2 U'^2 : 2ML - (2m + \mu)U$$
$$- (2m + 3\mu)U't_1 + 2(m + 2\mu)U'(t_0 + t_1),$$

ce qui détermine la résistance R à développer tout le long du parcours.

» Dès lors, appelant P_1 la pression dans le frein, A la surface de pression correspondante, on écrira

$$A = R : P_1,$$

ce qui donne l'aire effective du cylindre, et l'aire de l'orifice au point $x_1 t_1$ s'en déduira par la formule

$$a_1 = \frac{A}{v_1}\sqrt{\frac{2gP_1}{\delta}},$$

δ étant le poids du mètre cube de liquide employé.

» Pour tout autre point de la directrice, on aura couramment

$$a_x = a_1\frac{v_x}{v_1},$$

et en particulier pour tous les points correspondant à la troisième période, on retombera sur la relation

$$a_x = \frac{a_1}{v_1}\sqrt{1 - \frac{x - x_1}{l - x_1}},$$

qui ne diffère de la formule élémentaire que par la substitution du point x_1 à l'origine dans le cas ordinaire, et au point x_0 dans la méthode plus approchée d'Hugoniot.

» Il ne reste plus qu'à tracer la portion de la courbe comprise entre l'origine du mouvement et le point x_1, et, pour cela, l'on déterminera les éléments de trois points de cette courbe.

» Le premier correspond au maximum de pression dans l'âme; il pourra, pour le tracé des orifices, se placer à l'origine du mouvement, dont il n'est distant, en réalité, que de 1^{mm} ou 2^{mm}. La vitesse y est donnée par la relation

$$v = \frac{2m + \mu}{M} U' V(\alpha),$$

en vertu des formules et du principe cités plus haut.

» Le deuxième point correspond à l'instant de la sortie du projectile : ses éléments ont été calculés précédemment.

» Le troisième point correspond à l'instant t' du maximum de vitesse de recul, instant donné par la relation

$$t' = \left(1 - \frac{R}{\omega P'}\right) t_1,$$

exprimant qu'il y a équilibre entre la pression gazeuse et l'effort du frein.

» Ses éléments x' et v' ont pour valeur

$$M v' = M v_0 + \omega P' \frac{t'^2}{2 t_1},$$

$$2 M x' = (2m + \mu)(U + U' t') - R(t_0 + t')^2 + \frac{t'^2}{3}(2 \omega P' + R),$$

et, en ce point, la tangente à la courbe des vitesses en fonction des espaces est horizontale.

» La courbe des vitesses ainsi tracée, on en déduit celle des orifices par la relation $\frac{a_x}{a_1} = \frac{v_x}{v_1}$, et l'on repasse de ces orifices théoriques à ceux

réels à l'aide des coefficients d'écoulement convenables selon la forme de l'ajutage.

» Cette méthode permet de tenir compte, dans les tracés, de la pression maximum, alors qu'il n'en est pas ainsi avec les formules habituelles. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Firmin Larroque** soumet au jugement de l'Académie une Note « Sur la mesure de l'intensité des impressions sonores ».

(Renvoi à la Section de Physique.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un Ouvrage de M. *Ernesto Pascal,* ayant pour titre : « Repertorio di Matematiche superiori ». (Présenté par M. Hermite.)

2° Un Ouvrage de M. *Willard Gibbs,* intitulé : « Équilibre des systèmes chimiques », traduit par M. Le Chatelier. (Présenté par M. Picard.)

PHYSIQUE. — *Sur la masse du décimètre cube d'eau.* Note de MM. **Ch. Fabry, J. Macé de Lépinay** et **A. Pérot**, présentée par M. A. Cornu.

« Nous avons exposé, dans une précédente Communication, la méthode suivie pour mesurer en longueurs d'onde les dimensions d'un parallélépipède de quartz ([1]) de $0^m,04$ environ de côté. Notre but était de déterminer le volume de ce solide, en vue d'une nouvelle détermination de la masse du décimètre cube d'eau. Les faces du solide n'étant ni parfaitement planes ni parallèles deux à deux, il est nécessaire d'étudier comment varie l'épaisseur d'un point à l'autre de chaque couple de faces. Ces *mesures différentielles* doivent conduire au tracé des courbes d'égales épaisseurs pour les trois

---

([1]) Taillé par M. Werlein.

couples de faces. La méthode suivante nous a permis de le faire d'une façon à la fois rapide et précise.

» Soit à étudier le couple de faces A, A'. Ces surfaces sont faiblement argentées, et placées respectivement à une très petite distance des surfaces planes B, B' de deux disques de verre de $0^m,06$ de diamètre; les surfaces B sont également argentées. Le système est susceptible de tous les réglages convenables, permettant de faire varier soit l'orientation, soit la distance des plans B, B' par rapport aux faces adjacentes du cube; chacun de ces réglages se fait par double mouvement, mouvement rapide par vis calantes pour le réglage approché, puis mouvement très lent par flexion d'une pièce d'acier au moyen de soufflets de caoutchouc pleins d'eau.

» Cela posé, imaginons que les surfaces B, B' aient été amenées au parallélisme (on verra plus loin comment cette condition essentielle est obtenue). En AB et A'B' restent de petites épaisseurs d'air; si l'on fait traverser normalement le système par un faisceau parallèle de lumière monochromatique, on obtiendra les deux systèmes correspondants de franges de lames minces, que l'on pourra représenter sur une même épure.

» Il suffit alors de joindre d'une façon convenable les points d'intersection des deux systèmes de courbes pour avoir les lignes d'égales épaisseurs du cube de quartz. A cause des propriétés des lames argentées, les franges se présentent sous forme de lignes très fines, et leurs points d'intersection sont très bien déterminés. Il est nécessaire que le dessin des franges soit obtenu assez rapidement pour que rien dans l'appareil n'ait le temps de se modifier; cela nous a conduits à photographier les franges, en utilisant la radiation violette de l'arc au mercure dans le vide (Arons) (1). Le faisceau incident étant à très peu près parallèle, on peut mettre au point à la fois, sur le verre dépoli, les deux systèmes de franges, et obtenir leurs images sur la même plaque. On agrandit l'épreuve par projection, et les courbes d'égales épaisseurs se tracent pour ainsi dire d'elles-mêmes (2). Ayant ces courbes, ainsi que l'épaisseur absolue en un point,

---

(1) Voir Fabry et Perot, *Comptes rendus*, 8 mai 1899. La radiation violette est si intense qu'une pose de trente secondes suffit, malgré les quatre argentures que la lumière doit traverser.

(2) Les courbes ainsi tracées sont presque identiques à celles que M. Macé de Lépinay avait obtenues par une méthode toute différente (*Annales de Chimie et de Physique*, mai 1897).

il est facile d'en déduire, en se servant du planimètre, l'épaisseur moyenne correspondant au couple de faces considéré.

» Reste à indiquer comment est obtenu le parallélisme des faces B, B'. Ces disques ayant 6^{cm} de diamètre débordent le cube, qui laisse à découvert quatre segments. En faisant traverser l'un d'eux par le faisceau issu d'un tube à cadmium et observant avec une lunette visant à l'infini, on pourra observer un système d'anneaux, produit par la lame d'air de 4^{cm} environ comprise entre B et B'. L'observation de ces anneaux permet déjà un réglage extrêmement approché, en les amenant à présenter une symétrie parfaite. Pour achever ce réglage, on éclaire successivement les quatre secteurs, et l'on examine les quatre systèmes d'anneaux obtenus; s'il subsiste une petite inclinaison des surfaces, les quatre épaisseurs ne sont pas identiques, et l'aspect des anneaux n'est pas le même dans les quatre systèmes. Le parallélisme sera parfait si, en éclairant successivement les quatre secteurs, on n'observe aucune modificatiou dans le système d'anneaux; on arrive facilement à ce résultat par un tâtonnement méthodique. L'éclairement successif des divers secteurs est obtenu d'une façon pour ainsi dire instantanée par rotation d'une lame épaisse de verre obliquement interposée sur le faisceau incident. La lumière employée est celle d'un tube à cadmium; grâce aux coïncidences des raies verte et rouge, il est impossible de commettre dans le réglage une erreur d'un anneau entier.

» Aussitôt ce réglage fait, on substitue par un jeu de miroir la lumière de l'arc au mercure à celle du cadmium et l'on photographie les franges de lames minces; enfin, on vérifie que le parallélisme s'est maintenu. L'ensemble de ces opérations ne dure pas plus d'une minute.

» On a raisonné comme si les surfaces B, B' étaient rigoureusement planes. Il suffit en réalité que, par un déplacement parallèle, elles soient applicables l'une sur l'autre. Il est facile de s'assurer que cette condition est satisfaite en amenant les deux surfaces presque au contact et photographiant les franges de la lame mince ainsi produite. On a trouvé que la correction nécessaire pour tenir compte de la courbure était bien inférieure aux erreurs d'observation; en d'autres termes, les surfaces, taillées par M. Sabin, peuvent être considérées comme parfaites.

» De ces mesures différentielles et des mesures absolues précédemment décrites, nous avons déduit le volume du cube de quartz [1], $61^{cc},75136$.

---

[1] En tenant compte d'une correction de $10^{cc},00013$, due à ce que les dièdres ne sont pas exactement droits (voir Macé de Lépinay, *loc. cit.*).

» D'autre part, la masse d'eau à 4° déplacée par ce solide était exactement connue, grâce à la détermination de sa masse faite au Bureau international des Poids et Mesures, et à la détermination de sa densité faite par M. Macé de Lépinay. Cette masse d'eau est $61^{gr},75004$.

» On en conclut :

$$\text{Masse de } 1000^{cc} \text{ à } 4^{\circ} : 999^{gr},9786 = 1^{kg} - 21^{mg},4.$$

» Ce résultat paraît devoir être exact à quelques milligrammes près. Il présente un accord remarquable avec le nombre que M. Chappuis a bien voulu nous communiquer comme résultat provisoire de mesures, encore inédites, effectuées sur des cubes de verre par la méthode de M. Michelson :

$$1^{kg} - 24^{mg}.$$

» Nous ferons remarquer que, grâce à la méthode employée, nos mesures ont été possibles, malgré des imperfections sensibles dans la taille du cube; deux des faces opposées font un angle de 12″. En employant un cube plus parfait, on peut espérer réduire encore l'incertitude du résultat. »

PHYSIQUE. — *Enregistrement microphonique de la marche des chronomètres* (1). Note de M. **Alphonse Berget**, présentée par M. Lippmann.

« On sait quelle est, pour les astronomes, les géodésiens et les marins, l'importance des chronomètres, qui, dans des mesures faites loin des observatoires, constituent la seule possibilité d'avoir l'heure du premier méridien.

» Aussi l'étude de ces instruments est-elle faite avec les plus grands soins, et leur marche est-elle déterminée par des observations nombreuses et variées quant aux conditions de température.

» J'ai cru qu'il serait utile de pouvoir enregistrer graphiquement la marche de ces appareils garde-temps sans les ouvrir et sans les munir d'un organe quelconque surchargeant une de leurs pièces. J'ai pensé, pour cela, à la transmission microphonique des battements de l'échappement.

» A cet effet, j'ai construit un microphone de Hughes, à charbon vertical et à support très léger; le crayon mobile ne présente qu'une inertie très

(1) Ce travail a été fait au laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.

faible. Ce microphone A, simplement posé sur le chronomètre à étudier, est monté en série avec une pile-bloc de huit éléments et un téléphone, sur la plaque vibrante duquel est monté un transmetteur microphonique B à quatre charbons. Ce transmetteur B est lui-même monté en série avec un récepteur téléphonique dont la membrane exécute, dans ces conditions, et grâce au courant fourni par quatre éléments de pile secs, des vibrations d'une amplitude suffisante pour rompre à chaque vibration un contact établi entre une pointe de charbon et une lame de platine fixée à la membrane. La rupture et le rétablissement de ce contact sont utilisés pour produire, sur un cylindre noirci à la fumée et mis en mouvement par un mécanisme à régulateur Yvon-Villarceau, l'inscription de chaque battement produit par l'échappement du chronomètre. Les courbes sont très nettes et d'une lecture très aisée.

» Les avantages de cette méthode sont les suivants :

» 1° Suppression de l'erreur personnelle dans l'observation du chronomètre;

» 2° Possibilité d'employer, avec une précision aussi grande qu'on veut, la méthode des coïncidences à la comparaison du chronomètre avec un pendule, puisqu'on peut inscrire la marche de celui-ci à côté de celle du chronomètre, sur le même cylindre, et qu'on est maître de la vitesse de rotation;

» 3° Possibilité de suivre et d'enregistrer la marche d'un chronomètre pendant qu'il est à l'étuve ou à la glacière, sans ouvrir les enceintes où on l'a placé;

» 4° Chaque chronomètre peut être rendu émetteur de signaux quelconques et régler plusieurs horloges, puisque le contact rompu et rétabli périodiquement peut être employé à commander un relais ordinaire;

» 5° La méthode s'applique également à l'inscription de la marche d'une horloge astronomique à balancier, sans qu'il soit besoin de munir celui-ci du moindre organe additionnel dont la masse troublerait le mouvement ou nécessiterait un réglage nouveau : il suffit de poser le microphone A sur une pièce fixée à la caisse de la pendule. »

PHYSIQUE. — *Sur la radioactivité provoquée par les rayons de Becquerel* ([1]). Note de M. **P. Curie** et de Mme **M.-P. Curie**, présentée par M. Becquerel.

« En étudiant les propriétés des matières fortement radioactives, préparées par nous (le polonium et le radium), nous avons constaté que les rayons émis par ces matières, en agissant sur des substances inactives, peuvent leur communiquer la radioactivité, et que cette radioactivité induite persiste pendant un temps assez long.

» Voici comment les expériences sont disposées. La matière radioactive en poudre se trouve sur un plateau horizontal; au-dessus de cette matière l'on place, à quelques millimètres de distance, la plaque que l'on étudie, soutenue par des cales. De temps en temps, l'on enlève la plaque supérieure, on la porte immédiatement dans l'appareil de mesures électriques et l'on détermine sa radioactivité par la conductibilité qu'elle communique à l'air ([2]).

» On constate ainsi que la plaque exposée a acquis une radioactivité qui augmente avec le temps de l'exposition; au bout de quelques heures, toutefois, cette augmentation ne se fait plus que très lentement, et la radioactivité induite semble tendre vers une limite.

» Si l'on soustrait la plaque activée à l'influence de la substance radioactive, elle reste radioactive pendant plusieurs jours. Toutefois, cette radioactivité induite va en décroissant, d'abord très rapidement, ensuite de moins en moins vite et tend à disparaître suivant une loi asymptotique.

» Pour observer le phénomène, il est nécessaire de faire agir des substances fortement radioactives. Nous avons fait nos expériences avec des substances de 5000 à 50000 fois plus actives que l'uranium; les activités induites observées immédiatement après l'exposition variaient alors entre 1 et 50 fois celle de l'uranium ([3]). Ces activités étaient réduites au dixième

---

([1]) Ce travail a été fait à l'École municipale de Physique et de Chimie industrielles.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1101; *Revue générale des Sciences*, 30 janvier 1899.

([3]) Certains échantillons de chlorure de baryum radifère ont donné lieu à des activités induites d'intensité très variable, bien que, au courant des expériences, l'activité propre de ces échantillons n'ait pas varié sensiblement. Ces irrégularités semblent être

de leur valeur primitive deux à trois heures après le moment où la substance impressionnante a cessé d'agir.

» Nous avons examiné ainsi l'effet des rayons de Becquerel sur diverses substances : le zinc, l'aluminium, le laiton, le plomb, le platine, le bismuth, le nickel, le papier, le carbonate de baryum, le sulfure de bismuth. Nous avons été très surpris de ne point trouver des différences d'ordre de grandeur dans les radioactivités induites dans ces différentes substances qui se comportent toutes d'une manière analogue.

» Le but du présent travail a été surtout de rechercher si la radioactivité induite n'était pas due à des traces de matière radioactive qui se seraient transportées sous forme de vapeur ou de poussière sur la lame exposée. La façon analogue dont se comportent les diverses substances impressionnées semble favorable à une pareille supposition. Cependant, nous croyons pouvoir affirmer qu'il n'en est pas ainsi et qu'il existe une *radioactivité induite*.

» La disparition graduelle et régulière de l'activité induite, quand la plaque impressionnée est au repos, semble exclure l'hypothèse des poussières non volatils, et il est bien difficile d'admettre que les sels de baryum radifères soient volatils. En lavant à l'eau les plaques impressionnées par le chlorure de baryum radifère, on ne fait pas disparaître leur activité, quoique ce sel soit soluble.

» Enfin nous avons organisé avec le plus de soin possible une expérience qui nous semble décisive. Nous avons enfermé une substance très fortement radioactive (50000 fois plus active que l'uranium) dans une boîte métallique complètement close, dont le fond est formé par de l'aluminium très mince. Les plaques en contact avec le fond de la boîte sont rendues radioactives; l'activité provoquée était de 10 fois à 17 fois plus grande que celle de l'uranium.

» On obtient des effets de radioactivité induite très intenses en posant la substance impressionnante directement sur la plaque à impressionner. On peut employer comme substance impressionnante le chlorure de baryum radifère, dont on peut retirer les dernières traces par un lavage à l'eau. On arrive ainsi à avoir des radioactivités induites plusieurs centaines de fois plus grandes que celles de l'uranium.

» Le phénomène de la radioactivité induite est une sorte de rayonne-

---

en relation avec les variations de la température ambiante et de l'état hygrométrique de l'air; ce point n'est pas encore élucidé.

ment secondaire dû aux rayons de Becquerel. Cependant ce phénomène est différent de celui que l'on connaît pour les rayons de Röntgen. En effet les rayons secondaires des rayons de Röntgen étudiés jusqu'ici prennent naissance brusquement au moment où le corps qui les émet est frappé par les rayons de Röntgen et cessent brusquement avec la suppression de ces derniers.

» Devant les faits dont nous venons de parler, on peut se demander si la radioactivité, en apparence spontanée, n'est pas pour certaines substances un effet induit. »

M. **H. Becquerel**, à la suite de la Communication de M. et Mme Curie, présente les observations suivantes :

« Le nouveau fait très remarquable observé par M. et Mme Curie me semble devoir être rapproché de celui que j'ai signalé il y a plusieurs mois [1] et qui apparaissait comme une fluorescence invisible sans qu'on ait aucun renseignement sur sa durée, tandis que M. et Mme Curie montrent qu'il existe une action persistante de l'ordre d'une phosphorescence.

» Cette observation n'a pu être faite que grâce à l'activité radiante prodigieuse des matières découvertes par M. et Mme Curie, alors que dans mes premières études [2] la recherche de ce même phénomène, sous l'influence du très faible rayonnement des sels d'uranium, n'avait pas donné de résultat. »

PHYSIQUE. — *Sur le spectre du radium.* Note de M. **Eug. Demarçay**, présentée par M. Becquerel.

« J'ai reçu de M. et Mme Curie, dans le courant de la présente année, divers échantillons de chlorure de baryum contenant du radium en proportion croissante. Corrélativement à l'accroissement de pouvoir radiant, la raie nouvelle, dont j'ai signalé, l'an passé, la présence dans le chlorure de baryum radifère [3], s'est montrée de plus en plus forte et de nouvelles raies ont fait leur apparition, confirmant ainsi la supposition que ce spectre est bien dû à la substance radiante.

---

[1] *Comptes rendus,* t. CXXVIII, p. 771; mars 1899.
[2] *Comptes rendus,* t. CXXII, p. 762; mars 1896.
[3] *Comptes rendus,* 26 décembre 1898.

» Dans le dernier échantillon qui m'a été remis, le pouvoir radiant était environ 7×10^4 fois celui de l'uranium. Le spectre photographié contenait les raies comprises entre $\lambda = 5000,0$ et $\lambda = 3500,0$. Dans ce spectre on remarque :

» 1° Le spectre du baryum très intense et très complet;

» 2° Celui des électrodes (platine) et d'impuretés banales (calcium, traces de plomb) très faibles et réduits aux raies principales;

» La série des raies nouvelles parmi lesquelles plusieurs sont aussi fortes que les plus fortes du baryum. Ces raies sont les suivantes. Leur plus grande force est marquée 16, la plus faible 1.

λ.	Force.	λ.	Force.
4826,3	10	4533,5	9
4726,9	5	4458,0 env.	3
4699,8	3	4436,1	8
4692,1	7	4364,2	3
4683,0	14	4340,6	12
4641,9	4	3814,7	16
4627,4 env.	4	3649,6	12
4600,3	3		

» Sous λ 4627,4 est désigné le centre d'une bande nébuleuse symétrique très notable. Il en est de même de λ 4558,0. Celle-ci est plus faible.

» Toutes les raies sont nettes et étroites et rappellent par leur aspect celles du baryum.

» Il conviendrait peut-être de joindre à cette liste une dizaine de raies moins fortes, faibles ou très faibles. Leur faiblesse rend leur attribution incertaine. J'ai cru préférable d'attendre d'avoir du radium à un plus grand état de pureté.

» Il faut soigneusement remarquer enfin que, dans la liste précédente des raies du radium, pourraient manquer celles qui sur le cliché seraient confondues avec les raies éliminées du baryum.

» J'examine actuellement la portion moins réfrangible de ce spectre et espère pouvoir sous peu exposer les résultats de cette étude. »

ÉLECTRICITÉ. — *Reproduction électrique de figures de Savart, obtenues à l'aide de lames liquides.* Note de M. P. DE HEEN.

« Si l'on vient à électriser un plateau de résine et si on le saupoudre ensuite avec de la poudre de soufre, l'on se rend compte de la place

occupée par l'électricité, en un mot l'on réalise les figures de Lichtenberg. Cela étant, si l'on dispose, autour d'un de ces plateaux électrisés, des foyers d'ébranlement de l'éther, tels que des flammes ou des aigrettes électriques émanant de pointes mises en communication avec une bobine, l'on remarque que les choses se passent exactement comme si l'énergie électrique était refoulée par chacune de ces sources, comme si elles émettaient un souffle particulier. Aussi l'électricité ne tarde pas à se disposer suivant les figures géométriques que l'on réaliserait en projetant sur un plan des jets liquides, lesquels, en s'étendant en lames, produisent les figures bien connues.

» Si l'on se sert de deux foyers de projection, on obtient une droite; trois foyers produiront trois droites se réunissant en un point; des jets, disposés en carré, produiront des carrés; la disposition en quinconce, des hexagones et la disposition en hexagone, des triangles. D'une manière tout à fait générale, la figure obtenue peut se définir comme suit : *le lieu géométrique est formé des points à égale distance de deux foyers, la distance commune étant inférieure à tout autre foyer.*

» Les figures se réalisent en quelques instants en plaçant au-dessus d'un plateau électrisé une série de becs de gaz très petits et disposés comme les jets d'eau dont nous venons de parler.

» On peut donc dire que les choses se passent comme si ces sources émettaient un *souffle éthéré,* lequel en venant rencontrer la lame de résine emporterait l'énergie électrique comme le souffle du vent entraîne la poussière.

» Les rayons X se comportent d'une manière analogue, mais, si nous l'assimilons à un souffle éthéré, sa violence est telle qu'il traverse la lame de résine et ne s'étend pas comme la lame liquide. Il importe pour obtenir le même résultat de se servir de rayons transformés, tels que ceux qui sont émis par de l'air soumis à l'action de ces rayons.

» Afin de réaliser l'expérience, il suffit de produire deux faisceaux parallèles de rayons X lesquels se comportent comme deux tubes parallèles, fendus longitudinalement et lançant de l'eau sous pression sur un plan. La rencontre des deux lames liquides déterminera encore une droite. Le même résultat est encore réalisé si l'on place en dessous de ces faisceaux la lame électrisée dont nous avons parlé.

» Ces faits paraissent établir la plus étroite analogie entre les rayons X et les rayons cathodiques. Ces derniers correspondraient à une projection d'éther entraînant de la matière radiante, les rayons X seraient simple-

ment des projections d'éther. Tous les foyers d'ébranlement de l'éther détermineraient de plus des projections de même nature, mais avec une force de projection incomparablement plus faible.

» Ceci nous porte à croire que l'émission de l'éther est un phénomène tout à fait général. L'hypothèse de Newton serait donc exacte, mais se rapporterait à des phénomènes tout à fait différents de ceux de la lumière et de la chaleur.

» *Nota.* — Il serait intéressant de rechercher si des fragments d'uranium disposés suivant ces figures géométriques déterminent les mêmes résultats. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Transformation du styrolène en métastyrolène sous l'influence de la lumière.* Note de M. **Georges Lemoine.**

« Le styrolène ou cinnamène C^8H^8 se change par la chaleur dans l'obscurité en un polymère, le métastyrolène : les lois de cette transformation rappellent celle du phosphore (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 530). Cette même polymérisation se produit aux températures ordinaires par la lumière solaire, mais lentement (en une heure, de 1 à 3 pour 100) : le mélange reste homogène, car le métastyrolène se dissout dans le styrolène en excès.

» J'ai profité des plus belles journées de ces dernières années pour faire sur cette transformation des déterminations méthodiques, semblables à celles des mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique (*Comptes rendus*, t. CXII, CXX, CXXI). On a ici un liquide sensiblement transparent, au lieu d'un liquide coloré. J'employais un produit de synthèse de la maison Leser, purifié au laboratoire par deux rectifications dans le vide et contrôlé par l'analyse. Ce styrolène était exposé au soleil cinq ou six heures, perpendiculairement aux rayons lumineux, dans des cuves en verre à faces parallèles de 1^{mm}, 4^{mm}, 10^{mm}; on déterminait la proportion de métastyrolène en distillant dans le vide 10^{cc} ou 20^{cc} de liquide dans des ballons tarés.

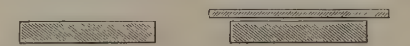
» *Rapports entre les transformations sous différentes épaisseurs.* — Ils ont été déterminés par des dosages comparatifs avec des cuves de 1^{mm}, 4^{mm}, 10^{mm} :

Rapports r entre les transformations p. 100 de styrolène..	Cuve de 1^{mm} : cuve de 4^{mm}....	1,28; 1,3; 1,1
	Cuve de 10^{mm} : cuve de 4^{mm}....	0,55

» Une substance est impressionnée par les radiations lumineuses qu'elle

absorbe. Si la transformation s'arrêtait après un trajet de 4^{mm}, le rapport entre les cuves de 10^{mm} et 4^{mm} serait (4 : 10), 0,40. On voit que les radiations actives dépassent peu 4^{mm}.

» *Transmissions.* — Pour apprécier l'absorption sous différentes épaisseurs, j'ai pris comme témoin de l'intensité lumineuse le styrolène lui-même. Soient deux cuves semblables de 4^{mm} contenant ce liquide et rece-



vant les rayons solaires : l'une directement, l'autre à travers une cuve de styrolène de 1^{mm}, 4^{mm}, 10^{mm}. Le rapport des quantités transformées dans les deux cuves de 4^{mm} indiquera l'absorption (il la mesurerait exactement si les cuves, au lieu d'avoir 4^{mm}, étaient infiniment minces). D'ailleurs, la transformation n'étant que de quelques centièmes, la modification de transparence résultant du changement chimique du liquide n'a pas d'influence sensible.

Épaisseurs de styrolène.	Transmissions apparentes.
mm 1	0,80 ; 0,94 ; 0,84 ; 0,85
4	0,43 ; 0,50
10	0,23

» *Comparaison entre les différentes radiations.* — Des expériences prolongées plusieurs semaines m'avaient montré déjà que les radiations bleues agissent sur le styrolène beaucoup plus rapidement que les jaunes (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 516). Dans les mesures actuelles, en une seule journée, par de très beaux temps, j'ai constaté la grande activité des radiations ultra-violettes par des insolations comparatives avec deux cuves de 4^{mm}, l'une en verre ordinaire, l'autre ayant sa face antérieure en spath d'Islande (rapports observés : 1,6 ; 1,8).

» *Action continuatrice.* — J'ai fait de nombreuses déterminations comparatives sur le liquide insolé, immédiatement et au bout d'un certain temps (une et deux heures, un et trente jours ...). Presque toujours l'*action continuatrice* a été trouvée nulle ou très faible.

» *Représentation algébrique des résultats numériques.* — Ils peuvent être coordonnés, comme ceux de mes expériences sur les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 936). Il faut exprimer que l'action chimique résulte ici : d'une part, de radiations très actives, mais très rapidement absorbées (ultra-violettes, violettes, etc.,

comme pour le chlorure d'argent); d'autre part, de radiations moins actives, mais plus lentement absorbées par le styrolène.

» Bornons ici le calcul à un ensemble de deux radiations prises dans les rapports n et ν. L'intensité lumineuse, appréciée par la transformation chimique, sera respectivement après les trajets o et l,

$$1 = n + \nu,$$
$$i = na^l + \nu\alpha^l.$$

» La quantité de matière transformée sous l'épaisseur l sera proportionnelle à $\int_l^0 i\,dl$, d'où les rapports r_l entre les transformations sous les épaisseurs 4^{mm} et l. La *transmission apparente* J_l à travers l'épaisseur l, appréciée dans nos expériences par les transformations effectuées dans des cuves de 4^{mm}, sera

$$J_l = \frac{a^l \int_0^4 na^l\,dl + a^l \int_0^4 \nu\alpha^l\,dl}{\int_0^4 na^l\,dl + \int_0^4 \nu\alpha^l\,dl}.$$

» Les résultats des expériences décrites plus haut sont représentés d'une manière à peu près suffisante par

$$i = \tfrac{1}{3}(0,84)^l + \tfrac{2}{3}(10^{-10})^l.$$

Calculé........	$r_1 = 1,35$	$r_{10} = 0,65$	$J_1 = 0,82$	$J_4 = 0,48$	$J_{10} = 0,17$
Observé.......	$r_1 = 1,3$	$r_{10} = 0,55$	$J_1 = 0,86$	$J_4 = 0,47$	$J_{10} = 0,23$

» *Influence de la température sur la vitesse de la transformation au soleil.* — Le styrolène est soumis à l'insolation comparativement dans deux cuves de 4^{mm} : l'une, libre de s'échauffer par les rayons solaires; l'autre, appuyée sur une caisse en cuivre rouge contenant un mélange de glace pilée et de sel. Les températures des deux liquides différaient ainsi de 32° (35° et 3°). En cinq heures, 25^{cc} ont donné respectivement $0^{gr},103$ et $0^{gr},040$ de métastyrolène, soit le rapport **2,6**. Si donc on voulait essayer d'apprécier l'intensité lumineuse par la transformation du styrolène, il faudrait le maintenir à une température constante.

» Ce résultat contraste avec ceux des mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique où une variation de température de 32° n'a que très peu d'influence. Cette différence est corrélative des observations suivantes.

» *Comparaison entre les vitesses de transformation au soleil et dans l'obscurité pour une même température.* — Dans l'obscurité, en maintenant long-

temps du styrolène en vase clos à une température constante, on peut admettre comme vitesse initiale :

Température	100°	60°	42°	15° (en un an)
Métastyrolène pour 100 produit en une heure.	4	0,03	0,001	$10^{-7} \times 5$

» Au soleil, en plein été, la transformation est de 2 à 3 pour 100 par heure et le liquide arrive par l'insolation à une température de 40° à 60°. On voit que, pour une même vitesse de transformation au soleil et dans l'obscurité, l'abaissement de température réalisé par la lumière avec le styrolène est de 50° seulement. Avec les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique, il atteint 100° environ.

» *Conclusion.* — Malgré les différences signalées avec le mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique, les expériences sur le styrolène montrent que, dans les deux cas, le rôle principal de la lumière est d'*accélérer* une transformation *exothermique* qui se serait produite dans l'obscurité à la même température, mais beaucoup plus lentement. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le bioxyde de molybdène* [1].
Note de M. **Marcel Guichard**, présentée par M. Henri Moissan.

« Nous avons montré [2] que, lorsqu'on réduit graduellement par l'hydrogène le trioxyde de molybdène ou anhydride molybdique, on n'obtient pas d'autre oxyde que le bioxyde brun anhydre. En particulier, la réduction ne conduit, à aucune température, à des oxydes définis tels que Mo^5O^{12}, Mo^2O^5, Mo^3O^8, ou $3MoO^2\ 2MoO^3$, MoO^2MoO^3, $MoO^2\ 2MoO^3$. Plusieurs auteurs ayant décrit des combinaisons de bioxyde et de trioxyde, c'est-à-dire des oxydes intermédiaires entre MoO^2 et MoO^3, nous avons repris l'étude de leur préparation.

» I. *Action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque.* — Lorsqu'on chauffe quelques minutes, au chalumeau, dans un creuset de platine couvert, un mélange bien pulvérisé d'une partie de molybdate d'ammoniaque et de deux parties d'anhydride molybdique pur, jusqu'à fusion de la masse, on obtient un culot brun violet avec irisations

---

(1) Ce travail a été poursuivi au laboratoire de M. Moissan.

(2) M. Guichard, *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 26 et 105.

rouges, violettes et jaune cuivre. La surface du culot est recouverte, lorsque la chauffe n'a pas été trop prolongée, d'une couche gris métallique et de paillettes d'anhydride molybdique sublimé; sur le couvercle se trouve également un léger sublimé.

» L'expérience, reproduite un grand nombre de fois, conduit toujours au même résultat.

» Berlin [1] pensait qu'il se produit ainsi un molybdate d'oxyde molybdique. Pour le débarrasser de l'excès d'anhydride molybdique qui l'entoure, il le traitait par l'ammoniaque. Il fut ainsi conduit à la composition Mo^3O^8.

» Uhrlaub [2] ayant montré que cet oxyde renferme de l'azote, Muthmann [3] fit suivre le traitement par l'ammoniaque d'une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique pour détruire la combinaison azotée. Il arriva ainsi à un oxyde de composition Mo^5O^{12}, inattaquable par les solutions alcalines et les acides sulfurique étendu et chlorhydrique.

» Lorsque nous avons cherché, suivant cette méthode, à dissoudre l'anhydride molybdique dans l'ammoniaque, nous avons constaté que ce traitement est très long. Dans une expérience, le corps résultant de l'action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque, lavé plusieurs fois à l'ammoniaque par décantation, puis séché à 110°, renfermait 72,59 pour 100 de métal. Après plusieurs jours de traitement par l'ammoniaque, il renfermait 74,39 de molybdène et n'était pas encore complètement débarrassé d'anhydride molybdique libre. Il est donc fort difficile d'arriver à une purification complète au moyen de l'ammoniaque. Ceci tient à ce que l'anhydride molybdique, qui se dissout très rapidement dans l'ammoniaque, lorsqu'il a été porté au rouge sombre, est très long à dissoudre lorsqu'il a été fondu ou sublimé. Une solution de soude, au contraire, dissout l'anhydride molybdique calciné, fondu ou sublimé, avec une très grande rapidité.

» Nous nous sommes alors arrêtés au traitement suivant : l'oxyde à purifier est traité alternativement par une solution de soude à 10 pour 100 et par l'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique cesse de se colorer en rouge et que la soude, saturée d'acide acétique, ne précipite plus par l'acétate de plomb.

» L'oxyde obtenu, séché à 110°, est brun violacé, cristallin, les irisa-

(1) Berlin, *Journ. für prakt. Chemie,* t. XLIX, p. 444.
(2) Uhrlaub, *Poggend. Ann.*, t. CI, p. 605.
(3) Muthmann, *Liebig's Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 117.

tions qu'il présentait au début de la purification ont disparu; elles étaient dues à une mince couche d'anhydride molybdique fondu entourant chaque particule d'oxyde. Au microscope, il est formé de petits cristaux à nombreuses facettes brillantes. Il ne renferme pas d'azote. Son analyse donne :

			Calculé pour MoO^2.
Molybdène pour 100	74,90	75,01	75,00

» Cet oxyde est donc du *bioxyde* pur et cristallisé.

» Le bioxyde préparé par la méthode de Bucholz, en chauffant le molybdate d'ammoniaque seul et soumis au même traitement que le précédent, a la même forme, la même couleur et la même composition. Son analyse a donné :

Molybdène pour 100 75,05

» II. *Électrolyse de l'anhydride molybdique fondu.* — Buff [1], en 1859, électrolysa l'anhydride molybdique fondu dans un tube en U avec des électrodes de platine. L'oxyde inférieur produit, lavé à l'ammoniaque, analysé par Wöhler, présenta la composition Mo^3O^8.

» Suivant Muthmann, ce corps ne se forme pas par l'électrolyse de l'oxyde MoO^3 pur et celui de Buff devait renfermer de l'azote.

» Nous avons repris l'électrolyse de l'anhydride molybdique de la façon suivante :

» L'oxyde MoO^3 pur est fondu dans un creuset de porcelaine couvert d'une plaque de carton d'amiante; deux électrodes de graphite de 8^{mm} de diamètre traversent ce couvercle et font passer dans le bain fondu le courant produit par 5 éléments Bunsen. L'électrolyse est prolongée trente minutes avec une intensité de 10 ampères. Le creuset, après refroidissement, renferme, sous une couche d'oxyde MoO^3 sublimé, un culot brillant gris et brun avec irisations. Les électrodes ne présentent pas trace d'altération.

» Pour éviter l'abondante sublimation d'anhydride molybdique, il est préférable de constituer le bain par un molybdate de potassium qui donne le même résultat que l'anhydride molybdique seul.

» Le bain qui convient le mieux s'obtient par fusion de 15^{gr} d'oxyde MoO^3 pur avec 2^{gr} de carbonate de potassium; le molybdate formé correspond à peu près au quintimolybdate $5MoO^3K^2O$ et émet peu de vapeur

---

(1) Buff, *Liebig's Ann.*, t. CX, p. 275.

d'anhydride molybdique lorsqu'il est fondu au rouge. Dans ces conditions, nous avons pu prolonger l'électrolyse une heure trente minutes avec un courant de 3,5 ampères. Le rendement est toujours faible, parce que l'oxyde formé étant bon conducteur de l'électricité, il arrive un instant où le courant passe sans produire d'électrolyse sensible; le dégagement d'oxygène à l'électrode positive devient alors à peu près nul.

» L'oxyde inférieur formé, mélangé d'un grand excès d'oxyde MoO^3 ou de molybdate de potassium fondu, est traité par la soude à 10 pour 100 jusqu'à ce qu'il ne lui cède plus rien, puis lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau, enfin séché à 110°. Il reste alors un corps brun violet brillant, formé de petits cristaux agglomérés en grand nombre. L'analyse donne :

	Électrolyse de l'anhydride molybdique.	Électrolyse du molybdate de potassium.	Calculé pour MoO^2.
Molybdène pour 100........	74,95	74,83	75,00

» Cet oxyde est donc du *bioxyde* pur cristallisé [1].

» Il résulte de ce travail qu'on ne connaît pas d'autre oxyde de molybdène anhydre, intermédiaire entre les oxydes MoO^2 et MoO^3, que celui qui provient de la déshydratation de l'oxyde bleu hydraté, si toutefois cette déshydratation peut être effectuée sans peroxydation. Nous nous proposons d'examiner ce fait. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le rhamninose.* Note de MM. CHARLES et GEORGES TANRET.

« La xanthorhamnine, glucoside des fruits du *Rhamnus infectoria* (graines de Perse, graines d'Avignon), ne se dédouble pas uniquement sous l'influence des acides étendus en rhamnétine et rhamnose, comme on l'a cru jusqu'ici, mais en rhamnétine, rhamnose et galactose [2]. Il résulte encore de nos observations que le rhamnose et le galactose ainsi formés proviennent eux-mêmes du dédoublement d'un saccharose qui se produit

(1) Nous donnerons dans une autre Note les résultats obtenus dans l'électrolyse d'autres composés du molybdène.

(2) Société chimique, séance du 28 juillet 1899. Le détail de nos expériences sera donné dans son *Bulletin*.

au début de l'hydrolyse de la xanthorhamnine. L'étude de ce sucre que nous proposons d'appeler *rhamninose* fait l'objet de cette Note.

» *Préparation.* — Pour le préparer nous avons d'abord essayé l'hydrolyse ménagée de la xanthorhamnine par l'acide sulfurique très étendu, soit à 0,50 pour 100; mais nous n'avons ainsi obtenu qu'un mélange de rhamnose, de galactose et de rhamninose d'où ce dernier n'a pu être séparé. Ce mélange avait pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -15°$.

» Nous avons été plus heureux en nous adressant au ferment que Liebermann et Hörmann, Marshall Ward et J. Dunlop ont signalé dans les graines de Perse et qu'on obtient en en précipitant par l'alcool une macération concentrée. C'est ce ferment auquel on a donné depuis le nom de *rhamnase,* en admettant, sans l'avoir isolé toutefois, que le sucre qu'il produit était du rhamnose. Comme on va voir qu'il ne pousse pas le dédoublement de la xanthorhamnine jusqu'au rhamnose, mais qu'il s'arrête au rhamninose, nous le désignerons dans la suite de ce travail sous le nom de *rhamninase*.

» A une dissolution aqueuse de xanthorhamnine à $\frac{1}{15}$ on ajoute 1 partie de rhamninase pour 100 parties de glucoside et l'on chauffe à 45°-70°. Au bout de très peu de temps, un précipité jaune verdâtre commence à se former. Quand il cesse d'augmenter, ce qui a lieu en moins de quarante-huit heures à la température de 45° et de vingt-quatre heures à celle de 70°, que nous avons trouvée être la température optima de la rhamninase, la liqueur est filtrée, évaporée en consistance de sirop et épuisée par l'éther acétique bouillant jusqu'à ce que celui-ci en ait enlevé avec la xanthorhamnine inattaquée ses produits de dédoublement solubles et ne se colore plus sensiblement en noir par Fe^2Cl^6. La solution est alors traitée par le noir animal jusqu'à décoloration complète, évaporée et reprise par l'alcool à 95° bouillant. Après refroidissement on filtre de nouveau et l'on évapore à siccité. Le résidu ainsi obtenu constitue le *rhamninose.*

» 100^{gr} de xanthorhamnine anhydre ne donnent guère que 40^{gr} de sucre au lieu de 57^{gr} qu'exigerait la théorie. Cette différence de rendement est due à l'action incomplète du ferment. En effet, un dixième environ du glucoside y échappe et le dédoublement du reste ne donne pas uniquement, comme avec les acides, de la rhamnétine, principe phénolique désormais incapable de redonner du sucre, mais un mélange de cette rhamnétine et de produits de dégradation intermédiaires, glucosides nouveaux sur lesquels nous espérons revenir un jour.

» *Composition.* — L'analyse du rhamninose et l'étude de ses principales réactions conduisent à lui assigner la formule

$$C^{18}H^{32}O^{14}.$$

» Sous l'influence des acides étendus, il s'hydrate en donnant exac-

tement deux molécules de rhamnose et une molécule de galactose :

$$C^{18}H^{32}O^{14} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^5 + C^6H^{12}O^6;$$

c'est donc une saccharotriose.

» *Propriétés physiques.* — Le rhamninose est soluble dans l'eau en toutes proportions : il est aussi très soluble dans l'alcool fort, mais bien moins soluble dans l'acide acétique cristallisable (1 partie pour 35). Il est insoluble dans l'acétone et l'éther acétique. Sa saveur est légèrement sucrée. Ce sucre est lévogyre : $[\alpha]_D = -41°$. Il se ramollit à 135° et fond à 140° en se décomposant lentement. Nous n'avons pas encore réussi à le faire cristalliser.

» *Propriétés chimiques.* — Le rhamninose réduit la liqueur de Fehling comme le ferait $\frac{1}{3}$ de son poids de glucose. Il ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière et, si l'on additionne sa solution de glucose, celui-ci fermente seul. Il est également insensible à la levure qui a produit la fermentation d'un mélange de glucose et de galactose. L'invertine, l'émulsine et les diastases de l'*aspergillus* sont sans action sur lui.

» Il ne donne pas d'osazone ou d'hydrazone insolubles avec l'acétate de phénylhydrazine ou la phénylhydrazine libre.

» Le dédoublement du rhamninose en rhamnose et galactose par les acides étendus est assez lent. Avec l'acide sulfurique à 2,5 pour 100, la réaction exige trois heures et demie pour être complète. Elle est beaucoup plus lente avec l'acide acétique et le pouvoir rotatoire gauche du sucre ne baisse que de quelques degrés dans le même temps.

» *Action de l'hydrogène.* — Quand on traite sa solution concentrée par l'amalgame de sodium à 4 pour 100 en maintenant le mélange dans la glace, le rhamninose fixe H^2 et se transforme en un nouveau sucre non réducteur, plus lévogyre ($\alpha_D = -57°$), la *rhamninite* $C^{18}H^{34}O^{14}$. Ce sucre chauffé avec l'acide sulfurique étendu s'hydrolyse en donnant de la dulcite et du rhamnose :

$$C^{18}H^{34}O^{14} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^5 + C^6H^{14}O^6.$$

Mais, en fait, à cause de l'attaque partielle par l'alcali de la partie aldéhydique du rhamninose qui par hydratation donne du galactose, le rendement en dulcite ne dépasse guère 50 pour 100, alors que celui du rhamnose est presque théorique.

» *Action de l'oxygène.* — L'oxydation du rhamninose par l'acide azo-

tique donne notamment de l'acide mucique, et si elle est très modérée, celui-ci se trouve accompagné d'acide galactonique.

» L'oxydation par le brome confirme la formule du rhamninose en C^{18}. Elle produit en effet de l'acide *rhamninotrionique* $C^{18}H^{32}O^{15}$ qui est au rhamninose ce que l'acide lactobionique est au lactose. Cet acide est lévogyre : $\alpha_D = -94°$. Il est amorphe comme ses sels.

» L'acide rhamninotrionique est monobasique comme l'a montré l'analyse de ses sels de calcium $(C^{18}H^{31}O^{15})^2Ca$ et de baryum $(C^{18}H^{31}O^{15})^2Ba$. Il ne précipite ni l'acétate neutre, ni l'acétate basique de plomb, mais seulement l'acétate de plomb ammoniacal. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

» La réaction capitale de l'acide rhamninotrionique est son hydrolyse par les acides étendus. Chauffé, en effet, pendant trois heures avec de l'acide sulfurique à 2,5 pour 100, il fixe de l'eau et donne 2 molécules de rhamnose et 1 molécule d'acide galactonique :

$$C^{18}H^{32}O^{15} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^5 + C^6H^{12}O^7. \text{ »}$$

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur le développement progressif de l'essence de bergamote.* Note de M. EUGÈNE CHARABOT, présentée par M. Moissan.

« Les essences renferment, d'une manière générale, un ensemble de composés que l'on peut facilement transformer les uns en les autres. Il était intéressant de pouvoir saisir le mécanisme à l'aide duquel ces constituants se forment aux dépens les uns des autres dans la plante, ce qui nécessitait l'étude du développement progressif des essences.

» Je traiterai, dans cette Note, le cas de l'essence de bergamote.

» Deux essences extraites, l'une de fruits complètement développés mais verts, l'autre de fruits mûrs cueillis sur les mêmes arbres, possédaient les constantes physiques suivantes :

» *Essence de fruits verts.* — Densité à 14° : 0,882. Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$) : + 14°38'.

» *Essence de fruits mûrs.* — Densité à 14° : 0,883. Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$) : + 20°30'.

» *Acides libres.* — L'essence de fruits verts renfermait 0,289 pour 100 et l'essence de fruits mûrs 0,283 pour 100 d'acides libres calculés en acide acétique.

» On voit que *la proportion des acides libres diminue légèrement pendant la maturation.*

» *Acétate de linalyle.* — L'essence de fruits verts contenait 33,8 pour 100 et l'essence de fruits mûrs 37,3 pour 100 d'acétate de linalyle.

» Donc, *pendant la maturation la proportion d'éther a augmenté de* 3,5 *pour* 100, c'est-à-dire d'une façon très sensible.

» *Linalol libre et linalol total.* — On sait que le dosage du linalol ne s'effectue pas d'une façon rigoureuse par acétylation et saponification successives, cet alcool se déshydratant partiellement sous l'influence de l'anhydride acétique. En outre, les nombres que l'on obtient dépendent à la fois du volume de l'anhydride mis en jeu et du temps pendant lequel on chauffe le produit. Les meilleurs résultats s'obtiennent en employant des volumes égaux d'essence et d'anhydride acétique et chauffant pendant trois heures. Ainsi que me l'a montré une série d'expériences que j'ai faites à ce sujet, lorsqu'on dose de cette façon le linalol dans un produit ne renfermant pas d'acétate de linalyle, l'erreur commise atteint 18 pour 100 de la teneur exacte en linalol. Si la teneur en acétate de linalyle du produit dans lequel on veut doser le linalol total est de n pour 100, l'erreur dans le dosage du linalol total se trouve réduite à $18 - \frac{n}{10}$ pour 100.

» Toutefois, au point de vue des recherches que je poursuis, la méthode de dosage du linalol par acétylation et saponification successives peut être considérée comme suffisante, puisqu'il s'agit simplement d'obtenir des résultats comparatifs et qu'il suffit pour cela d'opérer exactement dans les mêmes conditions.

» Voici, corrigés d'une erreur de 15 pour 100, les résultats obtenus dans ce dosage :

	Essence de fruits	
	verts.	mûrs.
Éthers dans le produit acétylé	50,9 pour 100	44,7 pour 100
Éthers provenant du linalol libre	17,1 »	7,4 »
Linalol libre dans l'essence primitive	13,9 »	5,9 »
Linalol total	40,5 »	35,5 »

» Ainsi, *la richesse totale de l'essence en linalol diminue pendant la maturation.*

» *Terpènes* (*limonène et dipentène*). — Il était particulièrement intéressant d'étudier comparativement les portions terpéniques des deux essences

et de rapprocher les résultats de cette étude de ceux obtenus plus haut.

» A cet effet, 200gr de chacun des deux produits ont été saponifiés par ébullition avec une solution alcoolique de potasse. Les huiles obtenues avaient les caractères physiques suivants :

	Essence saponifiée de fruits	
	verts.	mûrs.
Densité à 16°	0,8625	0,8615
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$)	$+13°52'$	$+20°10'$

» J'ai soumis, exactement dans les mêmes conditions, les deux produits saponifiés à la distillation fractionnée; en opérant sur 160^{cc} de chacune des deux essences, j'ai obtenu les résultats suivants après deux fractionnements :

	I. Essence de fruits verts.			II. Essence de fruits mûrs.		
Températures.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Densité à 18°.	Volume du liquide recueilli.	Pouvoir rotatoire.	Densité à 18°.
177°-183°	93^{cc}	$+30°10'$	0,857	105^{cc}	$+34°$	0,855
183°-200°	36^{cc}	$+2°14'$	»	30^{cc}	$+4°$	»
Résidu	»	»	»	»	»	»

» La densité de la fraction 177°-183° du produit I correspond à une substance plus riche en linalol que celle de la fraction correspondante du produit II. La fraction 177°-183° de ce dernier produit étant, malgré cela, plus abondante que la même fraction du produit I, il en résulte nécessairement que la proportion des terpènes augmente pendant la maturation des fruits.

» Je me suis demandé si les proportions relatives de limonène et de dipentène restaient ou non constantes. Pour résoudre la question, j'ai éliminé le linalol dans la fraction terpénique de chacune des deux essences à l'aide de rectifications sur du sodium. En répétant l'opération jusqu'à pouvoir rotatoire invariable, j'ai recueilli, bouillant à 173°-176° sous 767^{mm} :

» 1° Les terpènes de fruits verts avec le pouvoir rotatoire : $+47°20'$;

» 2° Les terpènes de fruits mûrs avec le pouvoir rotatoire : $+47°12'$.

» Les pouvoirs rotatoires des deux portions terpéniques restant sensiblement égaux, les proportions relatives de limonène, qui est dextrogyre, et de dipentène, qui est inactif, sont les mêmes dans les deux cas.

» En résumé, *pendant la maturation des fruits du* citrus bergamia, *la portion terpénique augmente, les proportions relatives de ses constituants, limonène et dipentène, restant constantes.*

» *Bergaptène*. — Ce principe, qu'on dose par évaporation au bain-marie de l'essence de bergamote, se trouve dans l'essence de fruits verts, à la dose de 5,9 pour 100 et dans celle de fruits mûrs, à la dose de 5,5 pour 100. Il en résulte que *sa proportion diminue pendant la maturation*.

» *Conclusions*. — Quelles conclusions peut-on tirer de ces observations relativement à la formation des composés terpéniques dans la bergamote? Le fait que la proportion du linalol total diminue pendant que la proportion d'acétate de linalyle augmente montre bien que le linalol doit faire son apparition avant son éther acétique. L'acide acétique libre agissant alors sur le linalol, éthérifie une partie de cet alcool et en déshydrate une autre partie en produisant du limonène et du dipentène qui constituent, en présence de certains agents déshydratants, le cortège habituel du linalol. Cette manière de voir est corroborée par le fait que la masse du mélange terpénique augmente pendant l'éthérification sans qu'on observe la moindre variation dans la proportion relative des deux terpènes, ce qui montre bien que leur formation intervient au cours d'une même réaction.

» En somme, la période active de formation du linalol est celle qui correspond au développement du fruit, l'éthérification accompagnée de déshydratation de cet alcool terpénique s'effectuant surtout pendant la maturation. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une maladie nouvelle des Œillets.* Note de M. Louis Mangin, présentée par M. Guignard.

« Les plantations d'Œillets sont envahies, cette année, dans la Provence, à Cannes, Nice et Antibes, par une maladie grave qui a déjà dévasté de nombreux champs et menace de ruiner l'une des cultures importantes de la région. Mon attention ayant été attirée, au mois de septembre dernier, sur cette maladie, par M. Grec, professeur à l'École d'Horticulture d'Antibes, qui a bien voulu m'en fournir une description précise et me faire adresser des échantillons, j'ai pu commencer une étude dont la présente Note résume les premiers résultats.

» Les plantes malades se reconnaissent à la teinte jaune et au flétrissement des feuilles; si on les arrache, on constate que les racines sont saines, mais la base de la tige est dans un état de décomposition plus ou moins avancé; souvent, au moment de l'arrachage, la plante se brise au niveau du sol par suite de la pourriture qui a envahi le collet.

» Dans les tissus décomposés et brunis, j'ai rencontré un grand nombre d'organismes : des Champignons variés, les uns à mycélium noir remplissant le bois mais non fructifiés et, par suite, indéterminables; d'autres à mycélium incolore, qui ont fourni les fructifications de diverses Mucédinées : *Penicillium*, *Verticillium*, etc. A ces Champignons étaient associés des bactéries et, enfin, des anguillules, les unes, assez rares, voisines du genre *Tylenchus*, les autres, très nombreuses, constituées par des *Rhabditis* ou des *Diplogaster*.

» Il était difficile de discerner, dans ce mélange d'organismes, celui qui cause la maladie ; mais l'analyse des tissus de la tige, sur des échantillons encore verts et en des points successivement rapprochés des parties saines, nous fait assister à l'élimination progressive des saprophytes. On voit seulement persister un mycélium incolore extrêmement développé dans le bois et dans la zone génératrice; puis, çà et là, au milieu du bois désorganisé, on aperçoit des *Rhabditis* à tous les états de développement. Enfin, dans les échantillons où la maladie commence à se manifester et dans les tissus des pousses qui paraissent entièrement saines, les anguillules ont disparu; on ne rencontre plus que le mycélium incolore; sa présence est à peine indiquée par une légère teinte jaunâtre et, sur les coupes transversales, il est assez difficile à voir, mais on l'observe avec la plus grande netteté sur de minces coupes longitudinales. A défaut de la preuve expérimentale qui sera prochainement donnée par les expériences d'inoculation établies depuis quelque temps, nous avons, dans les résultats de l'analyse microscopique, une présomption que le mycélium dispersé dans les tissus les plus éloignés du collet représente le parasite destructeur des plantations d'Œillets.

» Ce parasite ne correspond à aucune des espèces décrites dans les maladies étudiées jusqu'ici. Il est essentiellement polymorphe et possède au moins deux formes conidiennes, peut-être davantage. En effet, des fragments de branches contaminées, placés dans un milieu humide, se couvrent par places d'un duvet blanc de neige et l'on voit apparaître des conidies de forme et de grandeur variables. Les unes se développent à l'extrémité de bouquets de filaments ramifiés qui s'échappent à travers l'écorce; les rameaux portant les conidies, souvent opposés, se redressent de manière à se diriger presque parallèlement à leur support commun; les conidies sont fusiformes, arquées, souvent mucronées, et sont divisées par des cloisons transversales, d'une à cinq, ordinairement trois; leurs dimensions oscillent entre 20^{μ} et 30^{μ} de longueur sur $2^{\mu},5$ à 4^{μ} de largeur. Ces

fructifications sont voisines par leurs spores du groupe des Ramulariées, notamment des *Cercosporella* ; mais, par l'aspect des filaments conidifères, elles rappellent les *Verticillium*.

» Sur d'autres points des branches malades, notamment au niveau des déchirures et des sections de la tige, l'appareil fructifère est constitué par des flocons de filaments très allongés portant, sur leur longueur, un grand nombre de rameaux courts, insérés à angle droit, simples ou bifurqués, terminés chacun par une conidie ; les conidies sont presque cylindriques, un peu arquées, arrondies aux extrémités, parfois mucronées; elles ont de 5^{μ} à 12^{μ} de longueur sur 2^{μ} à 3^{μ} de largeur et ne sont pas cloisonnées; ces fructifications appartiennent à la forme *Cylindrophora;* on peut d'ailleurs trouver toutes les transitions entre la forme *Cercosporella* et la forme *Cylindrophora;* ces deux formes constituent, dans le cas particulier, une seule et même espèce nouvelle dont la diagnose sera donnée plus tard, à la suite des essais de culture que j'ai entrepris.

» L'analyse que je viens de résumer permet déjà d'élucider un point important de l'évolution du parasite. Des observations transmises par mon correspondant, M. Grec, il résulte que la maladie n'a pas un caractère infectieux, car les pieds malades sont souvent isolés au milieu des pieds sains; elle ne se propage pas non plus par le sol, car elle s'est déclarée, et parfois avec un caractère grave, sur des sols neufs. Il semble qu'elle soit transmise par le bouturage qui, dans la région provençale, est le seul mode de multiplication des OEillets; ce serait une maladie constitutionnelle; certains horticulteurs de la région expriment cette impression en disant que leurs Œillets sont « poitrinaires ».

» J'ai pu vérifier la justesse de ces observations en examinant des plants où la maladie débute à peine, car j'ai retrouvé, dans les tiges absolument saines d'apparence et sur une assez grande longueur, le mycélium aux formes conidiennes multiples.

» On comprend alors que les plants constitués au moyen de boutures à peine contaminées, que l'œil le plus exercé ne distingue pas des boutures rigoureusement saines, soient condamnés; leur végétation est d'abord vigoureuse, car le parasite se développe lentement dans les tissus, puis, au moment où le plant va fleurir, la maladie éclate brusquement.

» On devra donc, dès à présent et pour éviter la propagation de la maladie, s'astreindre à ne bouturer que des branches bien saines.

» Pour reconnaître celles-ci, je conseille le procédé suivant : on dispose les boutures préparées pour la plantation côte à côte et fichées dans les

trous d'une mince planchette ou d'une feuille de zinc, que l'on dispose au-dessus d'un vase plat renfermant un peu d'eau, de manière que la section des boutures soit à 2^{cm} ou 3^{cm} au-dessus de la surface de l'eau. Au bout de vingt-quatre heures, à la température de 15°, les sections des branches malades sont couvertes d'un duvet blanc sortant de tout ou partie de la surface du bois, tandis que les surfaces des branches saines sont intactes. On jette toutes les plantes malades ou mieux on les brûle. Quant aux branches saines, on les plonge aussitôt après le triage, par leur extrémité coupée ou avivée, soit dans une solution de sulfate de cuivre à 1^{gr} ou 2^{gr} par litre, soit dans une solution contenant par litre 15^{gr} de napthol β et 45^{gr} de savon; cette opération ayant pour but de tuer les spores qui auraient été accidentellement transportées sur les parties saines.

» J'examinerai dans une autre Communication les autres voies d'introduction du parasite. »

GÉOLOGIE. — *Sur l'état actuel des volcans de l'Europe méridionale.* Note de M. **Matteucci**, présentée par M. de Lapparent.

« Chargé par le Ministère de l'Instruction publique de visiter les volcans actifs de l'Italie et de la Grèce, j'ai eu l'occasion, depuis l'automne de 1898, d'y faire, principalement sur les produits gazeux des fumerolles, des observations dont je désire communiquer à l'Académie les résultats les plus importants.

» *Vésuve.* — Il n'y a plus, parmi les fentes élevées, que celles des années 1872, 1889, 1891 et 1895 qui offrent encore une activité solfatarienne. Les fentes nord-nord-ouest de 1872, par où se sont produites des émissions de laves si violentes et si abondantes, sont complètement refermées et inactives. Seules les fentes secondaires sud-ouest, en communication indirecte avec le bassin magmatique, exhalaient, en automne 1898, de la vapeur d'eau, des traces des acides chlorhydrique et sulfureux, beaucoup d'acide carbonique et des hydrocarbures, à une température variable de 40° à 50°.

» La haute fente orientale de 1889 dégage beaucoup de vapeur d'eau, d'acides sulfureux et chlorhydrique, avec une quantité sensible d'acide carbonique et d'hydrocarbures.

» La fente septentrionale, par où la lave s'est épanchée sans discontinuer du 7 juin au 3 février 1894, et qui à cette époque donnait de la

vapeur d'eau, peu d'acide chlorhydrique, des acides sulfureux et carbonique, a cessé, une fois la sortie de la lave terminée, d'émettre des gaz et des vapeurs. Peu de temps après, les laves elles-mêmes cessaient de donner les fortes émanations gazeuses qui s'étaient traduites auparavant par la production de sulfates et de chlorures de fer et de cuivre, de fer oligiste et de ténorite. En automne 1898, un petit nombre des fentes de cette coulée dégageaient un peu d'acide chlorhydrique sec par une température comprise entre 50° et 80°. Quant aux nouvelles fentes qui se produisirent le 3 juillet 1895, et du pied desquelles sortait encore, en automne dernier, une véritable profusion de lave, j'ai déjà fait connaître à l'Académie ([1]) la série intéressante des abondantes émanations gazeuses qu'elles émettaient. Je rappelle que l'on y reconnaissait les acides chlorhydrique, sulfureux, sulfurique, carbonique, iodhydrique, bromhydrique, fluorhydrique; le soufre, le sélénium, l'iode, divers sulfates et chlorures de fer et de cuivre; l'érythrosidérite, le fer oligiste, les chlorures et les sulfates de potassium et de sodium. Sur les laves mêmes se condensaient le sel marin, le sel ammoniac, la ténorite et le bicarbonate de soude. D'autre part, durant cette période, le cratère central manifestait une activité strombolienne bien caractérisée.

» *Etna.* — Le cratère mesurait 500^m dans le sens ouest-nord-ouest est-sud-est, et 400^m dans le sens perpendiculaire, avec plus de 200^m de profondeur. A l'intérieur de cette vaste chaudière se trouvaient des plages de blocs incandescents, d'où se dégageaient des flammes bleuâtres, de 1^m à 2^m de hauteur, produites par la combustion du soufre et, peut-être aussi, de l'oxyde de carbone. Sur le bord du cratère, j'ai trouvé les acides sulfureux, sulfhydrique, carbonique, chlorhydrique, fluorhydrique, du soufre, des sulfates et chlorures de potassium, sodium, magnésium, aluminium, fer, cuivre. Les cratères d'explosion les plus hauts des éruptions de 1879 et de 1892 émettaient beaucoup de vapeurs acides, parmi lesquelles l'acide fluorhydrique en petite quantité. D'autres bouches, situées plus bas, de 1892, et celles de 1883 m'ont donné du sulfate et du bicarbonate de soude. J'ai rencontré ce dernier sel dans les moraines latérales des coulées de 1892.

» *Vulcano.* — Sur ce volcan persiste la phase solfatarienne de 1888-1890. Les parois et le fond du vaste cratère dégageaient de la vapeur d'eau et des gaz abondants, entre autres les acides carbonique, sulfurique, sulfhy-

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 65.

drique, chlorhydrique. Les vapeurs de soufre et l'acide borique se condensaient un peu partout, sauf autour des fumerolles les plus chaudes. Une seule fois, la nuit, j'ai constaté la présence de l'acide fluorhydrique. Dans les parties les plus éloignées de l'axe volcanique, ainsi qu'au Faraglioni du Porto di Levante et à l'extérieur de l'enceinte cratérique la plus récente, j'ai remarqué des hydrocarbures et de l'acide carbonique avec de légères quantités d'acides chlorhydrique et sulfurique.

» *Stromboli.* — En automne 1898, les manifestations de ce volcan étaient, comme toujours, du genre strombolien bien caractérisé. L'appareil éruptif était formé de sept cratères, dont un émettait, tantôt des scories et des vapeurs, tantôt des fumées chargées de sable, tantôt de petites coulées. Parmi les gaz, j'ai reconnu l'acide fluorhydrique. Les explosions étaient fréquentes. Observées de près et la nuit, elles laissaient voir des flammes bleuâtres à couronne.

» *Santorin.* — Le terrain qui formait la baie au sud-ouest de Mikra-Kaiméni, lors de l'éruption de 1866-1870, s'est notablement affaissé. Les eaux ferrugineuses qui affluent dans le canal entre Néa et Mikra-Kaiméni ont une température de 45° à 60° et contiennent des hydrocarbures ainsi que de l'acide carbonique. Par suite d'un abaissement considérable du sol, le port Saint-Georges, à l'ouest de Néa, s'est élargi de plusieurs mètres. Les îles de Mai, entre ce port et Paléa-Kaiméni, ont presque entièrement disparu sous le niveau de la mer. Lors de ma visite, le cratère George Ier était tapissé de chlorure de fer, chlorure double de fer et potassium, gypse, sulfates et chlorures de cuivre, soufre. Parmi les vapeurs j'ai observé l'eau, les acides chlorhydrique, carbonique, sulfureux, fluorhydrique. Sur les laves d'Aphroessa, il y avait un peu de bicarbonate sodique.

» En résumé, pendant qu'au *Vésuve* l'activité strombolienne du cratère terminal marchait de pair avec un épanchement latéral de laves, l'*Etna* était en repos depuis 1892, et semblait se préparer à un efflux lavique, peut-être vers le sud ou le sud-ouest. *Vulcano* traversait une de ses phases solfatariennes habituelles; *Stromboli* conservait sans changement son activité explosive normale et *Santorin*, après trente années d'émissions gazeuses, semblait se préparer à reproduire l'imposant spectacle de flammes et d'explosions qu'il a déjà donné dans la mer Egée.

» En ce qui concerne les fumerolles, je pense que si, dans les régions de forte activité, on ne réussit pas toujours à découvrir certains gaz, cela tient à ce que leurs caractères sont masqués par la présence des acides plus puissants.

» Aujourd'hui (11 octobre), de retour d'une nouvelle visite à tous les volcans italiens, je suis en mesure d'ajouter ce qui suit :

» Au *Vésuve*, la sortie latérale des laves a cessé dans la nuit du 1er au 2 septembre, toute l'activité se concentrant au cratère terminal : cependant il ne paraît pas impossible que de nouvelles laves viennent sortir par les mêmes fentes ouest-nord-ouest. Le cratère de l'*Etna*, à la suite de fortes explosions, qui ont commencé le jour du tremblement de terre de Rome (19 juillet) et ont duré peu de jours, a subi un léger élargissement, avec un exhaussement très marqué au fond. Au *Stromboli*, un accroissement d'activité, survenu le 7 mars 1899, a entraîné la fusion de deux des sept cratères en un seul, et la bouche éruptive de l'automne précédent s'est déplacée en s'élargissant beaucoup. A *Vulcano* comme à *Santorin*, rien de nouveau ne s'est produit. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'innervation sécrétoire du pancréas.* Note de MM. E. **Wertheimer** et L. **Lepage** [1], présentée par M. Bouchard.

« Claude Bernard a, comme on sait, attribué au ganglion sous-maxillaire le rôle de centre réflexe pour la sécrétion salivaire. Cette opinion a suscité des controverses qui durent encore. Nous pouvons apporter de nouvelles preuves à l'appui de la notion générale établie par Claude Bernard. La participation du système ganglionnaire périphérique aux actes réflexes qui règlent les sécrétions digestives ressort, en effet, avec évidence, d'expériences que nous avons faites sur la sécrétion pancréatique : celle-ci s'y est montrée remarquablement indépendante de l'action du système nerveux central.

» Les recherches de Pawlow et de ses élèves, celles de Morat ont prouvé l'existence de fibres excito-sécrétoires pour le pancréas dans les pneumogastriques et dans les nerfs splanchniques. D'autre part, on a, dans l'emploi des solutions acides, un moyen, en quelque sorte spécifique, de provoquer l'activité de la sécrétion pancréatique (Dolenski). Un agent dont nous nous sommes aussi servis avec avantage, c'est l'éther dont l'action excitante sur le pancréas a été signalée par Claude Bernard et Kühne.

» Ceci posé, si l'on sectionne les deux pneumogastriques au cou et les

---

[1] Travail du Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Lille.

deux cordons du sympathique dans le thorax, l'injection d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 pour 1000 dans le duodénum produit une augmentation tout aussi marquée de la sécrétion pancréatique que si les principaux nerfs sécréteurs étaient restés intacts. Cette expérience a déjà été faite par Popielski et nous ne pouvons que confirmer les résultats qu'il a obtenus. Mais cet expérimentateur ajoute que, si l'on sépare le duodénum du pylore, la sécrétion réflexe ne se produit plus, et il en conclut que le pylore renferme très vraisemblablement le centre sécrétoire du pancréas. Sur ce point, nos observations sont en désaccord avec celles de Popielski. Nous avons toujours vu, quand le duodénum avait été sectionné à quelque distance au-dessous du pylore, l'injection d'acide ou d'éther amener ses effets habituels.

» Il fallait donc chercher ailleurs que dans la région pylorique le centre de sécrétion et l'on pouvait supposer qu'il se trouverait dans les gros ganglions abdominaux du sympathique. Pour résoudre cette question, nous avons extirpé, à des chiens curarisés, le ganglion cœliaque et le ganglion mésentérique supérieur et, en même temps, nous avons énervé soigneusement l'origine de toutes les artères qui peuvent fournir des branches au pancréas, c'est-à-dire l'origine du trou cœliaque et celle de l'artère mésentérique supérieure. Ces animaux avaient subi, en outre, la section des pneumogastriques, des cordons thoraciques du sympathique et celle du pylore.

» Un premier fait digne d'intérêt s'observe après ces opérations : le pancréas, ainsi privé de ses relations avec tous les appareils nerveux extérieurs à l'organe, continue à sécréter. Mais le résultat le plus important c'est que, si l'on introduit une solution acide ou de l'éther dans le duodénum, l'écoulement du suc pancréatique s'accélère. L'exemple suivant est très caractéristique.

» Chez un chien de $6^{kg},500$, en digestion et curarisé, on pratique toutes les opérations indiquées ci-dessus, et l'on termine par l'introduction d'une canule dans le conduit excréteur du pancréas. Le suc apparaît rapidement à l'orifice de la canule, et une première goutte tombe au bout de deux minutes quinze secondes; l'écoulement se ralentit alors progressivement, et la cinquième goutte met onze minutes vingt-cinq secondes à se former. A ce moment, on injecte dans le duodénum 8^{cc} d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 pour 1000. La première goutte qui se produit après l'injection tombe au bout de quatre minutes vingt secondes, et dans les huit minutes quarante secondes qui suivent, on recueille 12 gouttes; puis la quatorzième goutte ne tombe plus qu'au bout de trois minutes quarante secondes, et la suivante au bout de

treize minutes seulement. La sécrétion qui s'était accélérée pendant dix-sept minutes environ, sous l'influence de l'injection acide, reprend donc, au bout de ce temps, sa marche très ralentie du début.

» Nous pourrions rapporter plusieurs exemples du même genre. Parfois quand l'effet de la solution acide était épuisé, nous avons, par une injection d'éther, réveillé à nouveau, quoique à un degré moindre, l'activité de la glande. Il est à noter aussi que l'épreuve réussit à un moment où l'insufflation pulmonaire, le traumatisme pratiqué sur l'abdomen ont fait baisser la température rectale à 34° ou 33°.

» Ce n'est pas sans surprise qu'on voit le pancréas isolé de toute connexion, non seulement avec le système nerveux cérébro-spinal, mais aussi avec les centres abdominaux du sympathique, obéir encore à une excitation dont le caractère réflexe n'est pas douteux, puisque l'acide introduit dans le duodénum ne peut agir qu'à distance sur la cellule glandulaire. Il faut donc que les centres sécrétoires aient leur siège, soit dans le duodénum, soit dans le pancréas lui-même : c'est très vraisemblablement dans l'intimité de sa propre substance que la glande trouve tous les éléments nécessaires à la manifestation de son activité réflexe. La persistance de cette dernière dans un organe énervé implique aussi que les ganglions minuscules disséminés à la périphérie réunissent en eux toutes les parties constituantes de l'arc diastaltique.

» Ajoutons enfin que la pilocarpine conserve son action excito-sécrétoire sur la glande isolée de son appareil nerveux extrinsèque : ce qui permet de recueillir une quantité assez forte de suc pancréatique. Nous reviendrons sur les propriétés du liquide obtenu dans ces conditions. »

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et demie.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 30 octobre 1899.

Connaissance des Temps ou des mouvements célestes pour le Méridien de Paris, à l'usage des astronomes et des navigateurs, pour l'an 1902, publiée par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1899; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Poincaré.)

Traité de Géologie, par A. de Lapparent, Membre de l'Institut : I (fascicule 1), *Phénomènes actuels;* II (fascicule 2), *Géologie proprement dite.* Paris, Masson et Cie, 1900; 2 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

La nature tropicale, par J. Costantin. Paris, Félix Alcan, 1899. (Présentée par M. Gaston Bonnier. Hommage de l'Auteur.)

Cinq Opuscules de M. Bordage, sur des questions de Biologie et d'Entomologie (1898). (Hommage de l'Auteur.)

Ueber eine algebraische Reihe, von Georg Sidler. Bern, K.-J. Wyss, 1899.

Ueber die Reste von Edestiden und neue Gattung Helicoprion, von A. Karpinsky, mit 4 Tafeln und 72 Textfiguren. Saint-Pétersbourg, C. Birkenfeld, 1899; 1 fasc. in-8° et 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Gaudry. Hommage de l'Auteur.)

Mémoires de la Section topographique de l'État-Major général (*russe*). T. LVI. Saint-Pétersbourg, 1899; 1 vol. in-4°. (Offert par M. Venukoff, présenté par M. Bouquet de la Grye.)

Sitzungsberichte der königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe. Jahrgang 1898. Prag, 1899; 1 vol. in-8°.

Jahresbericht der königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften, für das Jahr 1898. Prag, 1899; 1 fasc. in-8°.

Husitské valecnictvi za doby Zizkovy a Prokopovy, sepsal Judr. Hugo Toman. V Praze, 1898; 1 vol. in-8°.

O determinantech mocninnych a sestavych, napsal Dr F.-J. Studnicka. V Praze, 1897; 1 fasc. in-8°.

Analele institutului meteorologic al României, publicate de STEFAN-C. HEPITES; t. XIII, anul 1897. Bucuresci, F. Göbl; Paris, Gauthier-Villars, 1899; 1 vol. in-4°. (Oferit de Institutul meteorologic.)

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 6 NOVEMBRE 1899.

Équilibre des systèmes chimiques, par J. WILLARD GIBBS, traduit par HENRY LE CHATELIER. Paris, Georges Carré et C. Naud, 1899; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Picard.)

La tuberculose pulmonaire, son traitement par une nouvelle tuberculine, par le Dr Ponzio, Paris, J.-B. Baillière et fils, 1900; 1 fasc. in-12. (Hommage de l'Auteur.)

Le potager d'un curieux : histoire, culture et usage de 250 plantes comestibles peu connues ou inconnues, par A. PAILLIEUX et D. BOIS. 3e édition. Paris, Librairie agricole de la Maison rustique, 1899; 1 vol. in-8°. (Hommage des Auteurs.)

Notice sur les travaux scientifiques de M. A. Etard. Paris, Gauthier-Villars, 1899; 1 fasc. in-4°.

Manuali Hoepli. Repertorio di Matematiche superiori, per ERNESTO PASCAL. II. Geometria. Milano, Ulrico Hoepli, 1900; 1 vol. in-18. (Présenté par M. Hermite; hommage de l'Auteur.)

Chronik der königl. technischen Hochschule zu Berlin, 1799-1899. Berlin, Wilhelm Ernst und Sohn, 1899; 1 vol. in-4°.

Die reine Mathematik in den Jahren 1884-1899, *nebst Actenstücken zum Leben von Siegfried Aronhold,* von Dr E. LAMPE. Berlin, Wilhelm Ernst und Sohn, 1899; 1 fasc. in-8°.

Neue physikalische Apparate. 7 Mittheilung. Max Kohl, Chemnitz, s. d.; 1 fasc. in-4°.

Catalogue des appareils pour les expériences avec les courants à grande fréquence et haute tension d'après Tesla. Max Kohl, Chemnitz, s. d.; 1 fasc. in-4°.

Statistiek van het koninkrijk der Nederlanden. Bescheiden betreffende de geldmiddelen. Vier en twintigste stuk. Eerste gedeelte. 1898. 'Sgravenhage, Martinus Nijhoff, 1899; 1 fasc. in-4°.

Bericht der senckenbergischen Naturforschen der Gesellschaft in Frankfurt am Main, 1899 : vom Juni 1898 bis Juni 1899. Frankfurt a. M., Gebrüder Knauer, 1899; 1 vol. in-8°.

Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences. Vol. X, part I. Newhaven, 1899; 1 vol. in-8°.

Annuaire géologique et minéralogique de la Russie, rédigé par N. Krichtafovitch. Vol. III, livr. 9. Novo Alexandria, s. d.; 1 fasc. in-4°.

Jahrbuch des Königl. sächsischen meteorologischen Institutes. 1896, Jahrgang XIV, 3 Abt.; 1897, Jahrgang XV, 1-2 Abt. Chemnitz, 1898-99; 3 fasc. in-4°.